УДК: 666.1.017:620.19
DOI: 10.20535/iwccmm2024302509

ОГЛЯД ОСТАННІХ ДОСЯГНЕНЬ В ОБЛАСТІ ІОНООБМІННОГО ЗМІЦНЕННЯ СКЛА

Ігор Пилипенко,
к.х.н,
КПІ ім. Ігоря Сікорського,
i.pylypenko@kpi.ua

Анотація. Хімічне зміцнення скла – це передовий метод, який суттєво покращує міцність та стійкість скляних виробів до механічних пошкоджень. Цей процес ґрунтується на генеруванні стискаючих напружень на поверхні скла за допомогою іонного обміну. Найпоширеніший метод передбачає заміну іонів натрію в склі на іони більшого розміру, такі як калій. Завдяки цьому скло стає значно стійкішим до подряпин, ударів та інших видів деформації. Хімічно зміцнене скло знаходить широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема в авіаційній, автомобільній, будівельній та електронній. Його використовують для виготовлення екранів мобільних пристроїв та інших елементів, де критично важливими є стійкість до пошкоджень та надійність. Незважаючи на значний прогрес у цій сфері, дослідники продовжують працювати над вдосконаленням методів хімічного зміцнення. До актуальних напрямків досліджень належать: оптимізація складів стекол, вдосконалення хімії розплавів солей та розробка нових економічно ефективних методів хімічного модифікування.
Ключові слова: хімічне зміцнення, іонний обмін, міцність скла, стійкість до пошкоджень, дифузія іонів, поверхня скла.

Abstract Chemical strengthening of glass is an advanced method that significantly improves the strength and resistance of glass products to mechanical damage. This process is based on the generation of compressive stresses on the glass surface using ion exchange. The most common method involves replacing the sodium ions in the glass with larger ions such as potassium. Thanks to this, the glass becomes much more resistant to scratches, impacts and other types of deformation. Chemically strengthened glass is widely used in various industries, including aviation, automotive, construction, and electronics. It is used to manufacture mobile device screens and other elements where damage resistance and reliability are critical. Despite significant progress in this field, researchers continue to work on improving chemical strengthening methods. Current areas of research include: optimization of glass compositions, improvement of the chemistry of salt melts, and development of new cost-effective methods of chemical modification.
Key words: chemical strengthening, ion exchange, glass strength, damage resistance, ion diffusion, glass surface.

Хімічне зміцнення скла є одним з основних процесів, за допомогою якого напруження стиснення генеруються на поверхні скла. Цей термін найчастіше використовується для опису ефектів іонного обміну, а саме K+/Na+, K+/Li+ або Na+/Li+ в натрієвих та літієвих стеклах, відповідно.

Хімічно зміцнені лобові стекла для автомобілів вперше були виготовлені компанією General Motors починаючи з 1960-х років, але вони не були комерційно успішними, головним чином через високу вартість, в той час як звичайне загартоване скло набуло широкого вжитку. Не зважаючи на вищу вартість, хімічно зміцнене скло знайшло численні застосування в авіаційному, морському, військовому, автомобільному та архітектурному секторах [1-3]. А його широке застосування в електронних дисплеях зробили його присутність більш відчутною в повсякденному житті. Останніми роками це зростання попиту призвело до того, що великі виробники спеціальних стекол запустили ряд комерційних продуктів зміцненого скла, наприклад Gorilla® від Corning®, Dragontrail™ від AGC та інші.

Іонний обмін зазвичай є найбільш поширеним хімічним процесом зміцнення. Такий процес передбачає заміну іонів, які містяться у склі на іони більшого розміру з розплавів відповідних солей. Коли (Рис. 1) більший іон знаходиться в поверхневому шарі, він викликає залишкові напруження стиску на поверхні скла, які ущільнюють наявні дефекти.

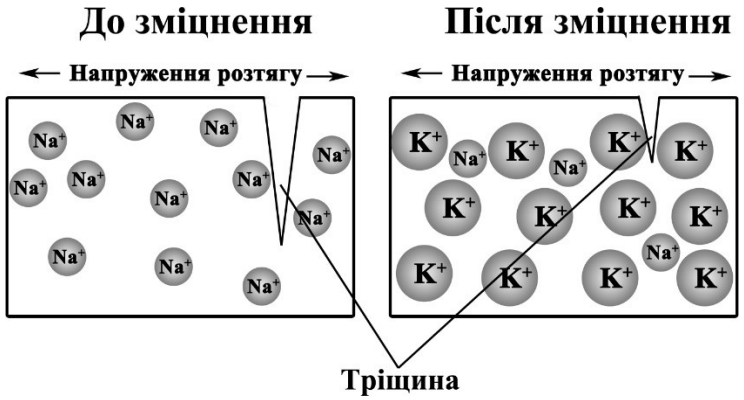

Рис. 1. Схематичне зображення іонообмінного зміцнення поверхні скла

Оскільки іонний обмін є процесом, заснованим на дифузії, він залежить від температури та часу. Зазвичай він набагато повільніший і, отже, приблизно в 2-6 разів дорожчий, ніж звичайне термічне зміцнення (загартування). Ступінь стискуючих напружень, спричинених включенням більших іонів, визначається здебільшого коефіцієнтом лінійного розширення структурної сітки, тоді як глибина такого шару обмежена кінетикою внутрішньої дифузії. Рядом робіт

продемонстровано, що іони зазвичай обмінюються протягом 2–24 годин при температурі щонайменше 100 °C нижче температури T_g, щоб уникнути будь-якої деформації, яка може бути викликана розм'якшенням скла [4].

Зазвичай, іонообмінне зміцнення включає в себе Li^+- або Na^+-вмісні стекла, в яких іони замінюються на Na^+ або K^+, відповідно. Враховуючи занадто високу вартість, іони Rb^+ або Cs^+ використовуються вкрай рідко [5]. Крім того, занадто великий розмір йонів (Rb^+ та Cs^+) призводить до повільної дифузії в поверхневих шарах скла. Швидкість внутрішньої дифузії сильно залежить від типу скла. Найвищі показники зазвичай зустрічаються для стекол, які містять алюміній або цирконій [1]. Досить високий вміст лугів також є важливим фактором, оскільки хімічне зміцнення вимагає значного ступеню іонного обміну, тоді як змішані (містять 2 і більше лужних компонента) стекла мають позитивний вплив на швидкість дифузії.

Як правило, стекла, які мають мольне співвідношення $R_2O/Al_2O_3 \approx 1$, мають високу швидкість дифузії, що пов'язана з низькою часткою немісткових атомів кисню. Аналогічно, в роботі [6] вказано, що вищі компресійні напруги можна досягти для складів стекол, які мають більш розвинену структурну сітку (силоксанових зв’язків). Те ж саме стосується інших незначних за вмістом компонентів складів скла, таких як MgO [7].

Хімія розплавів солей також має значний вплив на кінетику іонного обміну. Встановлено постійно прогресуюче забруднення розплавів солей компонентами самого скла, яке сповільнює кінетику іонного обміну. Також існують ознаки того, що деякі складові солей, такі як іони лужноземельних металів або іони OH^-, мають схожий вплив на процеси іонного обміну.

Ефективність процесів іонного обміну, а також утворення залишкових напружень стиску залежать від декількох основних факторів, головними з яких є: (а) залежність коефіцієнта дифузії від температури; (б) час обміну (витримки в розплаві солей); (в) характер взаємодії поверхня скла-розплав солі; (г) хімія розплаву солей; (д) склад скла; (е) пара іонів, які обмінюються; і (д) вплив температури на в'язкість і структурну релаксацію.

Залежно від цих факторів, товщина стискаючого шару може варіюватися від десятків до декількох сотень мікронів. Напруження розтягування зазвичай варіюються від 20 до 60 МПа і залежать від величини поверхневого стискання, коефіцієнта дифузії й товщини зразка. Що стосується характеру руйнування, то він залежить від тих самих факторів, оскільки це пряма функція величини стягуючих напружень всередині. Коли відбувається руйнування, зазвичай утворюються досить великі гострі фрагменти. Однак, таку небезпеку можна мінімізувати, приклеюючи тонку пластикову плівку на скляну поверхню. Хоча більшість хімічно зміцнених стекол можна різати механічно або лазером, новоутворені краї мають набагато меншу міцність, оскільки вони позбавлені стискуючого навантаження [3].

Відомий також більш складний двоступеневий процес обміну іонами, за допомогою якого перший обмін використовується для індукування стискуючих навантажень, а другий або знову вводить початковий іон, або вносить новий в зовнішній поверхневий шар. Цей двоступеневий іонний обмін використовується для виготовлення стекол з інженерним профілем стресу (ESP) [8], за допомогою яких іон, такий як K^+, вводиться до скла, що містить натрій, а наприкінці іони Na^+ знову вводяться до поверхневого шару. В результаті поверхня стає слабкою, а тріщини можуть рости і навіть ставати помітними до того, як вони будуть зупинені компресійною зоною дещо нижче поверхні скла, тобто таке скло не залежить від розмірів поверхневих дефектів. Ці стекла були розроблені для використання в архітектурних цілях і призначені для попередження користувачів перед безпосереднім руйнуванням.

Останнім часом була проведена робота з посилення ефекту обробки стекол водою, що є ще одним видом іонного обміну. В роботі [9] показано, що значне зміцнення досягається при залишкових стискуючих навантаженнях, які було досягнуто в результаті обміну H_3O^+ на іони Na^+. Аналогічно, авторами роботи [10] продемонстровано зміцнення скловолокна шляхом обробки водяною парою. Ефект зміцнення також пояснюється з точки зору обміну іонами H_3O^+ та

релаксацією навантажень на поверхні [11]. Вплив води на характеристики поверхні скла також є важливим та вивчений у багатьох роботах [12].

Розроблені методи іонообмінного зміцнення без застосування стандартного занурення зразків скла у розплави солей. Так, авторами роботи [13] запропоновано наносити суспензію на основі нітрату калію та оксиду алюмінію методом розпилення на поверхню скла з подальшою термічною обробкою скла при 400-480 °С і змиванням залишків суспензії з поверхні.

Показано, що попередня обробка стекол за допомогою ультразвуку в деіонізованій воді або розчинах кислот має позитивний ефект на інтенсивність іонного обміну та дозволяє одержати зразки з більшими величинами міцності при згині [14].

Іонообмінний механізм зміцнення в останні роки застосовують не тільки для листового скла. Так, ряд робіт присвячений зміцненню поверхні поливи керамічної плитки [15], склокерамічних матеріалів [16] та інших.

ВИСНОВКИ

Останніми роками ступінь зміцнення оксидних стекол значно покращився, хоча теоретичні межі, які перевищують 20 ГПа ще не вдалося досягнути. Багато проблем ще залишається в області зміцнення тонких номіналів скла, з якими викликає найбільше труднощів. Загалом, перше поліпшення, яке має бути досягнуто, стосується якості листового скла, оскільки дефекти не тільки погіршують міцність, але і сильно обмежують здатність термічно зміцнювати скло з товщиною менше 1,5 мм через тріщини.

Для хімічного зміцнення скла слід додатково оптимізувати склад скла з точки зору покращення дифузії, накопичення напружень та стійкості до контакту самого скла, де час, необхідний для іонного обміну, залишається основною лімітуючою стадією. Більш глибоке розуміння особливостей будови структурної сітки скла під час процесу зміцнення повинно допомогти знайти шляхи як збільшити швидкості дифузії і подальші накопичення стискаючих напружень, а також як зменшити термічну релаксацію як компроміс між високою температурою іонного обміну і низькою швидкістю релаксації напружень. Хімія

розплавів солей також дуже важлива. Необхідним є краще розуміння ефекту «отруєння» забруднювачами із самого скла, а склад соляної ванни слід коригувати відповідно до кожного типу скла окремо. Крім того, для розробки автоматизованих процесів потрібні інновації, що дозволять зменшити витрати на цей процес.

Список літератури:

1. Berneschi, S., Righini, G. C., & Pelli, S. (2021). Towards a glass new world: the role of ion-exchange in modern technology. Applied Sciences, 11(10), 4610.
2. Petrov, D., Bragina, L., & Demydchuk, L. (2021). Features of glass plate hardening by the ion exchange method. Key Engineering Materials, 887, 34-39.
3. Nunes, B., Pinho, I., Cruz Fernandes, J., Almeida, R. M., & Santos, L. F. (2023). Mechanical properties of ion-exchanged alkali aluminosilicate glass. International Journal of Applied Glass Science, 14(1), 155-164.
4. Gridi, O., Hamidouche, Z. M., Kermel, C., & Leriche, A. (2022). Mechanical and sandblasting erosion resistance characterization of chemical strengthened float glass. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 61(3), 229-240.
5. Nuritdinov, I., Eshbekov, A. A., & Tuymanov, B. N. (2023). Formation of Waveguide Layers on the Surface of K8 Glass Produced by Thermoradiation Ion Exchange. Glass Physics and Chemistry, 49(3), 281-287.
6. Varshneya, A. K. (2010). Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned. International Journal of Applied Glass Science, 1(2), 131-142.
7. Prieto-Blanco, X., & Montero-Orille, C. (2021). Theoretical modelling of ion exchange processes in glass: advances and challenges. Applied Sciences, 11(11), 5070.
8. Green, D. J., Tandon, R. M. S. V., & Sglavo, V. M. (1999). Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles. Science, 283(5406), 1295-1297.

9. Fett, T., Guin, J. P., & Wiederhorn, S. M. (2005). Stresses in ion-exchange layers of soda-lime-silicate glass. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 28(6), 507-514.

10. Lezzi, P. J., Seaman, J. H., & Tomozawa, M. (2014). Strengthening of E-glass fibers by surface stress relaxation. Journal of non-crystalline solids, 402, 116-127.

11. Roy, B., Rosin, A., Gerdes, T., & Schafföner, S. (2023). Transient subsurface hardening of soda–lime–silica glass by superheated steam. Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A, 64(6), 185-196.

12. He, H., & Yu, J. (2023). Effect of adsorbed water on mechanical and mechanochemical properties of silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids: X, 100189.

13. Kim, S. W., Im, H. T., Lee, J. E., Kim, H. S., Kim, J. H., & Hwang, J. (2021). Physical properties of chemically strengthened thin glass prepared by the spray method using an original KNO3–Al2O3 slurry. Materials Chemistry and Physics, 259, 123942.

14. Atılgan, S., Özben, N., Sökmen, İ., Wondraczek, L., & Akman, S. (2020). Effect of surface cleaning prior to chemical strengthening process of glass. International Journal of Applied Glass Science, 11(4), 720-729.

15. Barbi, S., Mugoni, C., Montorsi, M., & Siligardi, C. (2019). Chemical hardening of glazed porcelain tiles. Journal of the American Ceramic Society, 102(5), 2853-2862.

16. Li, X. C., Li, D., Zhang, S. F., Jing, L., Zhou, W. H., He, L., & Meng, M. (2022). Effect of Li+/Na+ exchange on mechanical behavior and biological activity of lithium disilicate glass-ceramic. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 126, 105036.