

Laboratorní a výpočetní technika

MĚŘENÍ TRVALÉHO NAPĚTÍ SKEL ZPEVNĚNÝCH VÝMĚNOU IONTŮ STRATOREFRAKTOMETREM

VLADIMÍR NOVOTNÝ

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

Došlo 12. 7. 1988

Stratorefraktometrem lze změřit parametry povrchové tlakové difúzní vrstvičky skel zpevněných výměnou iontů, a to na rozdíl od obvyklé polarizačně-mikroskopické metody na celých, nerozřezaných vzorcích libovolné velikosti. Článek shrnuje zkušenosti s měřením stratorefraktometrem. Z počtu a polohy interferenčních proužků pro 2 vzájemně kolmé směry polarizace dopadajícího světla je možné jednoduchým způsobem vypočítat trvalé napětí na povrchu a tloušťku difúzní vrstvy. Podrobnějším matematickým zpracováním naměřených hodnot lze stanovit profil indexů lomu, dvojlomu a napětí napříč povrchovou difúzní vrstvičkou. Určené hodnoty napětí na povrchu jsou větší než hodnoty, naměřené polarizačním mikroskopem na příčných řezech, v poměru 1 : 0,57 resp. 1 : 0,56.

ÚVOD

Teorii měření stratorefraktometrem vypracoval Guillement [1]. Metoda je pokračováním a rozvinutím polarimetrických metod měření napětí na povrchu tepelně tvrzených skel pomocí epibiaskopu [2—4] a diferenciálního povrchového refraktometru DSR [5].

Při všech uvedených metodách dopadá paprsek polarizovaného světla na povrch proměřovaného skla pod úhlem rovným nebo velmi blízkým meznímu úhlu lomu. Výhodou těchto refraktometrických metod je, že měření lze provádět, na rozdíl od polarizačně mikroskopické metody, na celých nerozřezaných vzorcích libovolné velikosti. Proto se těmito způsoby měření napětí na povrchu skel a jejich vývojem zabývala v posledních 15 letech řada autorů, např. Hara [6], Eifert a Hilbig [7], Gänswein [8], Gräfe [9, 10], Kishii [11—15] a další [3, 4].

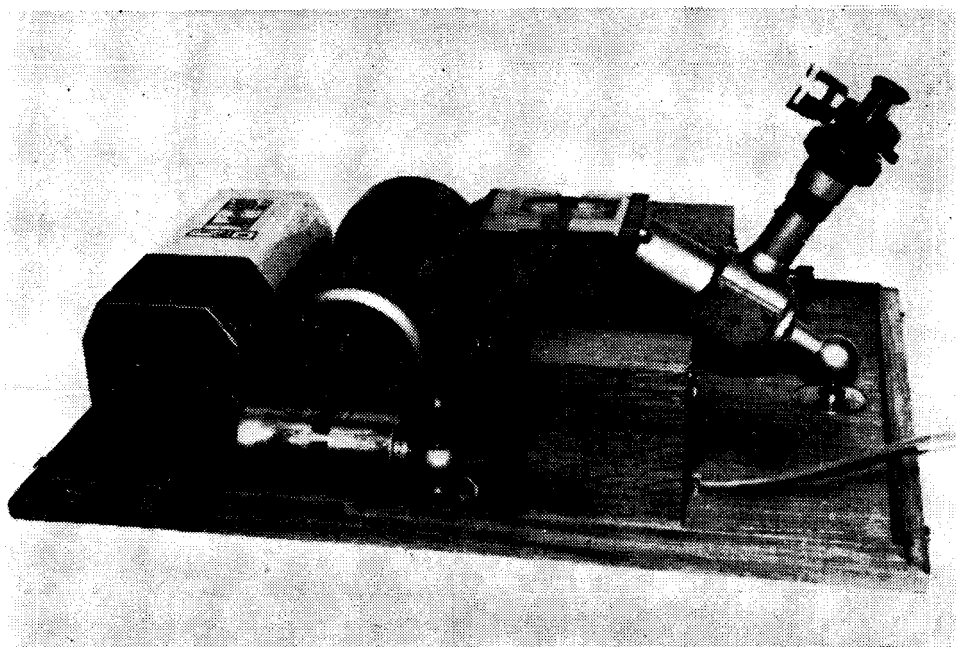
V této práci uvádíme stručný popis stratorefraktometru i postupu při měření a souhrn našich zkušeností s měřením skel zpracovaných výměnou iontů pomocí tohoto přístroje, včetně postupu výpočtu profilů indexu lomu, dvojlomu a napětí v povrchové difúzní vrstvičce.

POPIS STRATOREFRAKTOMETRU A POSTUPU PŘI MĚŘENÍ

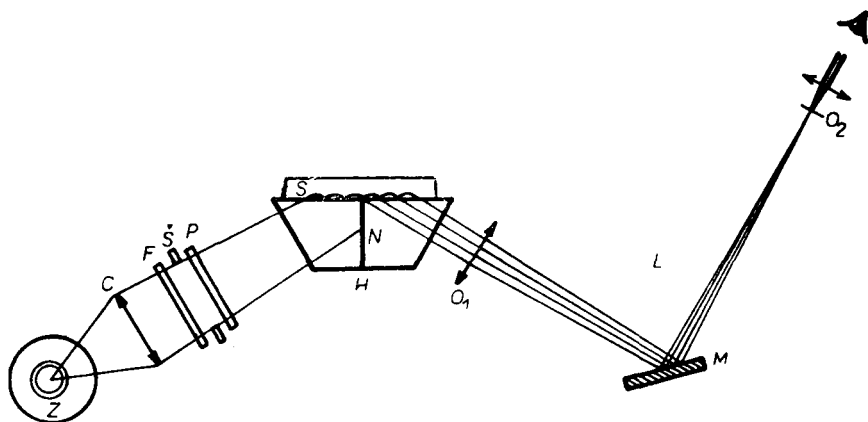
Stratorefraktometr je přístroj, jímž lze změřit u skel zpracovaných iontovou výměnou:

1. dvojlom a napětí na povrchu
2. tloušťku povrchové difúzní vrstvičky
3. rozložení indexu lomu, dvojlomu a napětí napříč povrchovou difúzní vrstvičkou.

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



Obr. 1. Stratorefraktometr zhotovený firmou Saint-Gobain.



Obr. 2. Schéma stratorefraktometru: *Z* — rtuťová výbojka, *C* — kondenzor, *F* — monochromatické filtry pro 3 vlnové délky: 436 nm, 546 nm a 577 nm, *Š* — štěrba, *P* — 2 polarizátory, *H* — hranol, *N* — neprůhledná vrstva, *S* — vzorek, *L* — lomený dalekohled, *O*₁ — objektiv, *M* — zrcadlo, *O*₂ — okulár s mikrometrickým šroubem.

Přístroj se skládá z těchto hlavních částí:

1. zdroj světla *Z*, kterým je rtuťová výbojka s příkonem 90 W;
2. kondenzor *C*;
3. monochromatické filtry *F* pro 3 vlnové délky: 436 nm, 546 nm a 577 nm;
4. nastavitelná štěrba *Š*;

5. destička P s 2 polarizačními filtry:

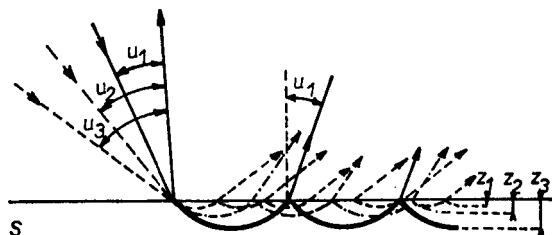
1. propouští světlo polarizované v rovině paralelní s povrchem proměřovaného skla,
2. propouští světlo polarizované v rovině kolmé k tomuto povrchu;

6. skleněný hranol H , sestávající ze 2 částí, oddělených neprůhlednou vrstvou N , která zadrží, tj. vyloučí z pozorování paprsky, které se odrážejí od povrchu skla;

7. lomený dalekohled L se zvětšením asi $10\times$. Dalekohled je tvořen objektivem O_1 , rovinným zrcadlem M , jež lze otáčet kolem osy paralelní s hranami hranolu, a okulárem O_2 s dvojitým pohyblivým vláknem v zorném poli, posuvným pomocí mikrometrického šroubu.

Proměřovaný vzorek musí mít hladký a rovný, eventuálně válcový povrch. Vzorek položíme na hranol H , na nějž předem nanese se imerzní kapalinu o indexu lomu vyšším než vzorek a nižším než hranol. Plochá tabulová skla, pro něž je přístroj konstruován, mají index lomu kolem 1,52, použitý hranol má index lomu 1,731. Jako nejvýhodnější imerzní kapalina se nám osvědčil benzylalkohol ($n_D = 1,538$). Pro vzorky s nedostatečně rovným povrchem je doporučováno [1] použít imerzní kapalinu o indexu lomu stejném, resp. blízkém indexu lomu hranolu (např. metylenjodid — $n_D = 1,743$).

Při měření dopadá na povrch vzorku svazek mírně se sbíhajících paprsků monochromatického polarizovaného světla pod úhlem rovným, resp. blízkým meznímu úhlu. Část světla proniká do povrchové vrstvičky skla (obr. 3). Index lomu v povrchové vrstvičce vzorku zpracovaného iontovou výměnou obvykle směrem od povrchu plynule klesá a v souladu s tím se plynule mění mezní úhel jednotlivých rovin v této vrstvičce.



Obr. 3. Šíření světla povrchovou vrstvičkou skla, zpracovaného iontovou výměnou, při měření stratorefraktometrem. S — vzorek skla zpracovaného iontovou výměnou; u_1, u_2, u_3 — mezní úhly jednotlivých rovin povrchové difúzní vrstvičky; z_1, z_2, z_3 — vzdálenost jednotlivých rovin difúzní vrstvičky od povrchu vzorku.

Paprsky vystupující ze skla jsou soustředěny objektivem O_1 do jedné roviny. Ty, které přísluší téže rovině povrchové vrstvy, mají stejný výstupní úhel a interferují v závislosti na svém dráhovém rozdílu. Vzniká soustava světých proužků, odpovídající poloze rovin, které vyvolávají dráhový rozdíl, působící zesílení světla, tj. $\lambda, 2\lambda, 3\lambda$ atd., kde λ = vlnová délka použitého světla (obr. 4). Zevrubnější popis principu metody je v [1,20].

Soustavu interferenčních proužků pozorujeme okulárem s mikrometrem O_2 . Určíme počet interferenčních proužků a jejich vzájemnou vzdálenost v dílcích stupnice mikrometru, a to jednak pro světlo polarizované v rovině paralelní

s povrchem proměřovaného vzorku (zařazen 1. filtr destičky P), jednak pro světlo polarizované v rovině kolmé k tomuto povrchu (zařazen 2. filtr destičky P).

Podrobněji je způsob měření a zpracování naměřených dat popsán v dalších odstavcích.

JEDNODUCHÁ METODA URČENÍ NAPĚTÍ A TLOUŠTKY POVRCHOVÉ DIFÚZNÍ VRSTVIČKY SKEL ZPRACOVANÝCH IONTOVOU VÝMĚNOU

Napětí na povrchu vzorku určujeme z rozdílu indexu lomu povrchu pro světlo polarizované v rovině paralelní s povrchem skla a v rovině kolmé k povrchu skla podle vztahu:

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

kde σ — napětí na povrchu v MPa,

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,

B — fotoelastická konstanta v MPa⁻¹.

Předpokládáme, že uvedený rozdíl indexů lomu $n_1 - n_2$ je totožný s rozdílem indexů lomu, příslušným prvním proužkům z obou pozorovaných soustav interferenčních proužků. (Rovina příslušející prvním interferenčním proužkům je nejbližší povrchu skla.)

Určíme v dílcích stupnice mikrometru vzdálenost mezi polohou, který zaujímá 1. proužek (nejspodnější v zorném poli) po zařazení prvního a pak druhého polarizačního filtru. Stratorefraktometr firmy Saint-Gobain je konstruován tak, že 1 dílek stupnice mikrometru odpovídá $\Delta n = 2 \cdot 10^{-5}$. Dosazením do (1) dostaneme výsledný výpočtový vztah:

$$\sigma = \frac{2d}{B} \cdot 10^{-5}, \quad (2)$$

kde σ — napětí na povrchu v MPa,

d — vzdálenost mezi polohou 1. interferenčního proužku při použití 1. a 2. polarizačního filtru vyjádřená v dílcích stupnice mikrometru.

Nejčastěji proměřované ploché tabulové sklo má $B = 2.5 \cdot 10^{-6}$ MPa⁻¹; pro tento nejběžnější případ provádíme výpočet ze vztahu

$$\sigma = 8d. \quad (3)$$

Tloušťku povrchové difúzní vrstvičky vypočteme [16] ze vztahu

$$h = \frac{3 \cdot 10^{2.5} N \lambda}{8(p n_v)^{0.5}}, \quad (4)$$

kde h — tloušťka povrchové difúzní vrstvičky v μm ,

N — počet interferenčních proužků (pro jeden polarizační filtr),

λ — vlnová délka použitého světla v μm ,

p — vzdálenost prvního a posledního proužku (pro jeden polarizační filtr), vyjádřená v dílcích stupnice mikrometru,

n_v — index lomu vnitřních vrstev skla, v nichž neproběhla výměna iontů.

Obvykle se používá zelený monochromatický filtr s $\lambda = 0,546 \mu\text{m}$. Ploché tabulové sklo i řada jiných hromadně vyráběných skel má index lomu $n_v = 1,52$. Dosazením těchto hodnot přechází vztah (4) na výsledný tvar, který se obvykle [16–18] používá k výpočtu

$$h = 53 \frac{N}{P^{0,5}} \quad (5)$$

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

Popsaným způsobem se tloušťka povrchové difúzní vrstvičky stanoví pouze přibližně, přičemž nepřesnost stanovení stoupá, je-li počet interferenčních proužků $N < 10$ [16, 17]. Pro $N < 10$ se doporučuje použít obecnou metodu, popsanou v dalším textu, jejíž nevýhodou je 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 difúzní vrstvičky (podle sdělení G. Guillemeta [16] při tloušťce vrstvičky $\geq 10 \mu\text{m}$).

Porovnání výsledků měření napětí a tloušťky povrchové difúzní vrstvičky stratorefraktometrem a polarizačním mikroskopem

U 4 typů skel, zpevněných výměnou iontů — taženého tabulového, fotochromického, svářečského a v menším rozsahu též boritokřemičitého skla typu Pyrex — jsme provedli stanovení napětí a tloušťky povrchové difúzní zpevněné vrstvičky jednak stratorefraktometrem, jednak polarizačním mikroskopem [18]. Stratorefraktometrem jsme sledované hodnoty určovali jednoduchou metodou uvedenou v předcházející kapitole. Polarizačnĕmikroskopickĕ měření jsme provádĕli na příčných výbrusech tloušťky 0,3 mm a délky 20 mm. Z výsledků vyplynulo [18]:

1. Hodnoty tloušťky povrchové tlakové vrstvičky jsou při stratorefraktometrickĕm měření větší než při mikroskopickĕ metodĕ.

2. Rovněž hodnoty trvalĕho napĕtí v povrchové vrstvičce, stanovenĕ stratorefraktometrem, jsou vyšší než při měření mikroskopem, a to v průmĕru v pomĕru 1 : 0,57. Pokles napĕtí ve zpevnĕné vrstvičce po rozřezání vzorků a zhotovení výbrusů je v souladu se stanovením dalších autorů [8, 10, 19].

3. Jednoduchĕ metoda urĕení napĕtí a tloušťky povrchové vrstvičky stratorefraktometrem je vhodnĕ k rychlému měření nebo kontrole: Nĕní tĕeba zhotovovat výbrusy, měření lze provádĕt na prakticky libovolnĕ velkĕch vzorcích, postup měření je snadnĕ a rychlĕ. Z výraznĕ odlišnĕ vzdĕlenosti interferenĕních proužků lze rozeznat, zda vzorky byly zpevnĕny výměnou $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ nebo $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$.

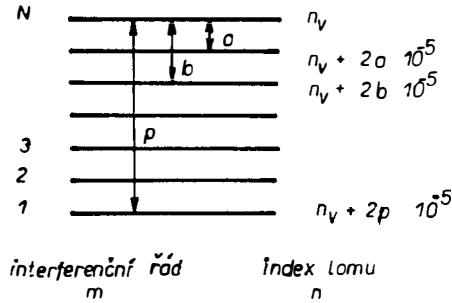
4. Stratorefraktometrickĕ metoda nĕní vřak tak univerzalnĕ použitelnĕ jako polarizaĕnĕ mikroskopickĕ, a to z tĕchto dĕvodů:

- Mĕření stratorefraktometrem lze dostateĕnĕ pĕsnĕ provádĕt ař při tlouřtkách povrchové vrstvičky $\geq 3 \mu\text{m}$.
- Promĕřovat lze jím jen vzorky s rovnĕm nebo nepĕliř zakřivenĕm povrchem (jako je napĕ. vĕlcovĕ plocha o polomĕru $\geq 100 \text{mm}$).
- Uvedenou jednoduchou metodou nelze stratorefraktometrem promĕřovat vzorky, u nichž probĕhla űplnĕ relaxace napĕtí na povrchu.
- Hranol přístroje je konstruovĕn pro urĕitĕ rozmezí indexu lomu vzorků. Pro skla o odlišnĕm indexu lomu by bylo nutnĕ použít jinĕ hranol.

URČENÍ PRŮBĚHU INDEXU LOMU, DVOJLOMU A NAPĚTÍ NAPŘÍČ
POVRCHOVOU DIFÚZNÍ VRSTVIČKOU

Pro všechny interferenční proužky změříme odpovídající indexy lomu při zařazení nejprve 1., pak 2. polarizačního filtru. Současně určíme řád jednotlivých interferenčních proužků:

1. řád má proužek umístěný nejnižší v zorném poli, řád ostatních odpovídá jejich pořadí ve směru od dolního okraje zorného pole (viz obr. 4). Proužek, který je nejnižší v zorném poli, odpovídá indexu lomu n_v vnitřních vrstev skla, v nichž neproběhla výměna iontů; u plochých skel se obvykle bere $n_v = 1,52000$. Indexy lomu, vztahující se k ostatním proužkům, obdržíme, připočteme-li k n_v vždy $2x \cdot 10^{-5}$, kde x = vzdálenost mezi daným proužkem a proužkem nejvyššího řádu (nejvyšším v zorném poli) vyjádřená v dílcích stupnice mikrometru (viz



Obr. 4. Schematické znázornění interferenčních proužků v zorném poli stratorefraktometru a určování jim přiřazených indexů lomu; n_v — index lomu vnitřních vrstev skla, kde neproběhla výměna iontů; $a, b \dots p$ — vzdálenost mezi daným proužkem a proužkem nejvyššího řádu v dílcích stupnice mikrometru; 1, 2, 3, ... N — interferenční řád proužku.

obr. 4). Získáme tak pro všechny interferenční proužky odpovídající indexy lomu ve dvou vzájemně kolmých rovinách polarizovaného světla, které označíme n^{\parallel}, n^{\perp} ; $i = 1 \dots N$. Vynesení řádu interference m jednotlivých proužků v závislosti na jim odpovídajících indexech lomu n_i získáme grafické vyjádření funkce $m(n)$, která je nutná k dalšímu výpočtu (viz obr. 5).

Rozložení indexu lomu napříč povrchovou difúzní vrstvičkou počítáme [1] z rovnice

$$z_k(n_k) = - \frac{\lambda}{\pi} \int_{n_k}^{n_p} \frac{m'(v)}{v^2 - n_k^2} dv, \tag{6}$$

kde z_k — vzdálenost roviny skla s indexem lomu n_k od povrchu,

λ — vlnová délka použitého světla,

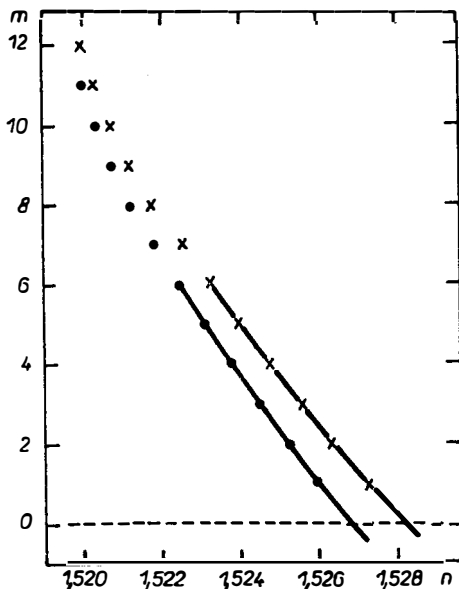
m — řád interference,

v — integrační proměnná,

n_p — index lomu povrchu skla.

Pro výpočet je tedy nezbytné znát derivaci závislosti interferenčního řádu na indexu lomu $m'(n)$. Integrací pravé strany rovnice (6) se potom určí souřadnice z_k , odpovídající předem daným hodnotám indexů lomu $n_k^{\parallel}, n_k^{\perp}$, $k = 1, \dots M$. Tyto

hodnoty musí samozřejmě ležet v intervalu $\langle n_v, n_p \rangle$. Příslušný výpočet je výhodné provádět numericky. Přitom se naráží na několik problémů, jejichž použité řešení dále stručně uvedeme; podrobněji je popsáno ve [21].



Obr. 5. Grafické vyjádření funkce $m(n)$ pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné a v rovině kolmé k povrchu vzorku. Stanoveno na vzorku tabulového skla Fourcault zpracovaného v lázni KNO_3 (s obsahem $CaO \leq 0,001$ hmot. %) při teplotě $420^\circ C$ po dobu 24 h. m — interferenční řád proužku; n — index lomu; • resp. x — hodnoty pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku, resp. v rovině kolmé k povrchu vzorku.

1. Extrapolace nulového interferenčního řádu

Index lomu vlastního povrchu skla by měl odpovídat interferenčnímu proužku nulového řádu m_0 . Tento proužek však ve stratorefraktometru zpravidla nelze pozorovat ani měřit jeho polohu. Jako vhodný postup určení m_0 se nám osvědčila ruční grafická extrapolace z křivek, proložených naměřenými body vnesenými v souřadnicích m, n'' resp. m, n^\perp (viz obr. 5).

2. Určení funkcí $m_i = f_1(n'')$ resp. $m_i = f_2(n^\perp)$

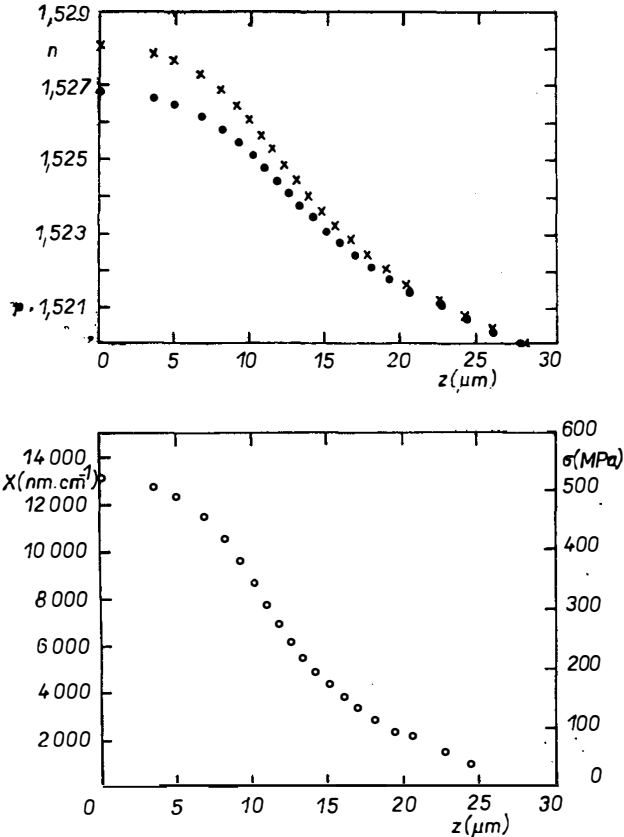
Pro výpočet podle rovnice (6) je třeba znát explicitní vyjádření funkční závislosti interferenčního řádu m na indexu lomu n , přesněji řečeno funkce $m(n'')$ a $m(n^\perp)$. Podle našich zkušeností je však výhodné vyhladit nepřesnosti měření tím, že se experimentálními body $m_i(n'')$ a $m_i(n^\perp)$ proloží pomocí metody nejmenších čtverců kubická parabola a pro výpočet se použije analytické vyjádření první derivace této proložené křivky. Při výpočtu koeficientů paraboly je vzhledem k malým změnám indexu lomu vhodné jako nezávisle proměnnou brát nikoli přímo index lomu, ale jeho přírůstek ve srovnání s indexem lomu výchozího skla n_v .

3. Výpočet souřadnic $z(n_k^{\parallel})$ a $z(n_k^{\perp})$

Profily indexu lomu pro oba směry polarizace světla se vypočítají ze vztahu (6). V intervalu (n_v, n_p^{\parallel}) resp. (n_v, n_p^{\perp}) se předem zvolí dvě řady pevných hodnot $n_k^{\parallel}, n_k^{\perp}, k = 1, \dots, M$ tak, že $n_1 = n_p$ a $n_M = n_v$. Tyto hodnoty se potom dosazují do rovnice (6), jejíž numerickou integrací se získají odpovídající souřadnice $z(n_k^{\parallel})$ resp. $z(n_k^{\perp})$. Přitom nulový bod odpovídá povrchu skla: $z(n_p^{\parallel}) = z(n_p^{\perp}) = 0$.

4. Výpočet dvojlomu resp. měrného dráhového rozdílu a napětí

Dvojlom je rozdíl indexů lomu pro dva vzájemně kolmé směry polarizace světla: $X = n_o^{\perp} - n^{\parallel}$. Aby bylo možno určit průběh veličiny X napříč difúzní vrstvičkou, tj. funkci $X(z)$, je třeba znát hodnoty obou indexů lomu n^{\perp}, n^{\parallel} ve stejných vzdálenostech od povrchu skla, tedy pro stejné hodnoty z . Výpočet souřadnic $z(n_k^{\parallel})$ popř. $z(n_k^{\perp})$ podle předchozího odstavce však obecně nedává totožné hodnoty z pro n_k^{\parallel} a n_k^{\perp} . Proto je třeba vypočtené body $n_k^{\parallel}(z)$ a $n_k^{\perp}(z)$ proložit analytickými funkcemi. Dvojlom X se určí z rozdílu těchto funkcí.



Obr. 6. Vypočtený profil indexu lomu, měrného dráhového rozdílu a napětí tabulového skla Fourcault, zpracovaného 24 hodin v roztaveném KNO_3 (s obsahem $\text{CaO} \leq 0,001$ hmot. %) o teplotě 420°C ; n — index lomu; z — vzdálenost od povrchu vzorku; X — měrný dráhový rozdíl; σ — napětí; • resp. x — hodnoty pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku resp. v rovině kolmé k povrchu vzorku.

Nejvhodnější je proložit vypočtené body pomocí metody dílčích interpolací: ke každému bodu $n_k(z)$ se určí hodnoty n_k^\perp se stejnou souřadnicí z pomocí lineární interpolace ze dvou sousedních bodů takových, že $z(n_{k-1}^\perp) < z(n_k^\perp) \leq z(n_{k+1}^\perp)$. Pokud se při výpočtu souřadnic podle předchozích o odstavce zvolí dostatečně jemné dělení, dává výpočet dvojlomu metodou interpolací uspokojivě hladkou křivku. Měrný dráhový rozdíl v běžně užívaných jednotkách nm/cm se potom získá prostým vynásobením vypočteného dvojlomu faktorem 10⁷, hodnoty napětí dostaneme po vydělení měrného dráhového rozdílu fotoelastickou konstantou B dotyčného skla.

Příklady určování profilů indexu lomu a měrného dráhového rozdílu

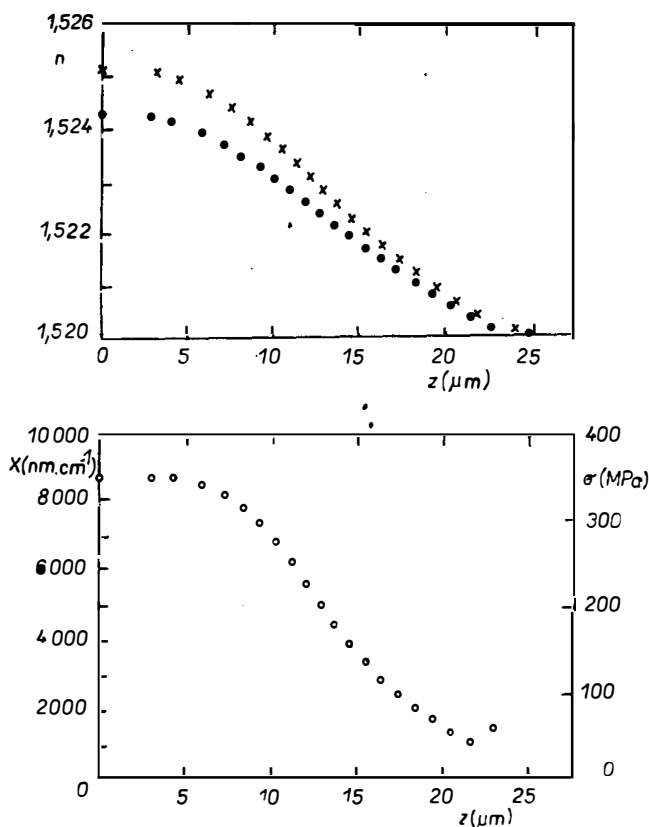
Popisovaný postup numerického výpočtu jsme zpracovali ve formě programu pro samočinný počítač. Použili jsme stolní programovatelný kalkulátor Hewlett-Packard 9810 s připojeným souřadnicovým zapisovačem. Pro výpočet souřadnic $z(n_k^\perp)$, $z(n_k^\parallel)$, jsme příslušné intervaly indexu lomu (n_v , n_p^\parallel) popř. (n_v , n_p^\perp) rozdělili na 20 částí a pro větší přesnost jsme v oblasti počátečního ohybu křivek přidali další bod do poloviny dílčího intervalu ($n_p = n_1; n_2$).

Na obr. 6 je uveden výsledný vypočtený profil indexů lomu měrného dráhového rozdílu a napětí pro tabulové sklo Fourcault, zpracované 24 hodin v lázni roztaveného KNO_3 (s obsahem $CaO \leq 0,001$ hmot. %) o teplotě 420 °C.

Obr. 7 ukazuje možnost využití stratorefraktometru ke sledování relaxace dvojlomu a napětí v povrchové difúzní vrstvě skel zpevněných iontovou výměnou. V grafech na tomto obrázku jsou uvedeny: výsledný vypočtený profil indexů lomu, měrného dráhového rozdílu a napětí vzorku zpevněného tabulového skla Fourcault z obr. 6, který byl po provedené iontové výměně dodatečně vyhříván 1 hodinu na 450 °C. Napětí na povrchu relaxovalo z původních 524 MPa na 348 MPa, tj. o 34 %.

Na obou obrázcích mají indexy lomu i napětí esovitý průběh, odpovídající difúznímu profilu koncentrace vyměněných iontů K^+ ve skle. Na křivce profilu napětí na obr. 7 se těsně před koncem křivky objevilo malé zvlnění. Tyto nepřesnosti na konci vypočtené křivky profilu napětí se objevují ve více případech, a to buď ve formě uvedeného zvlnění, tj. náhlého růstu napětí, nebo naopak náhlého poklesu napětí, což v obou případech neodpovídá skutečnosti a znemožňuje přesně určit tloušťku povrchové tlakové vrstvičky z profilu napětí. Je to způsobeno tím, že rozdíly indexů lomu $n^\perp - n^\parallel$ u konce křivky jejich profilů jsou velmi malé, takže při určování těchto rozdílů mohou snadno vzniknout relativně značné chyby, promítající se do výpočtu měrného dráhového rozdílu a napětí.

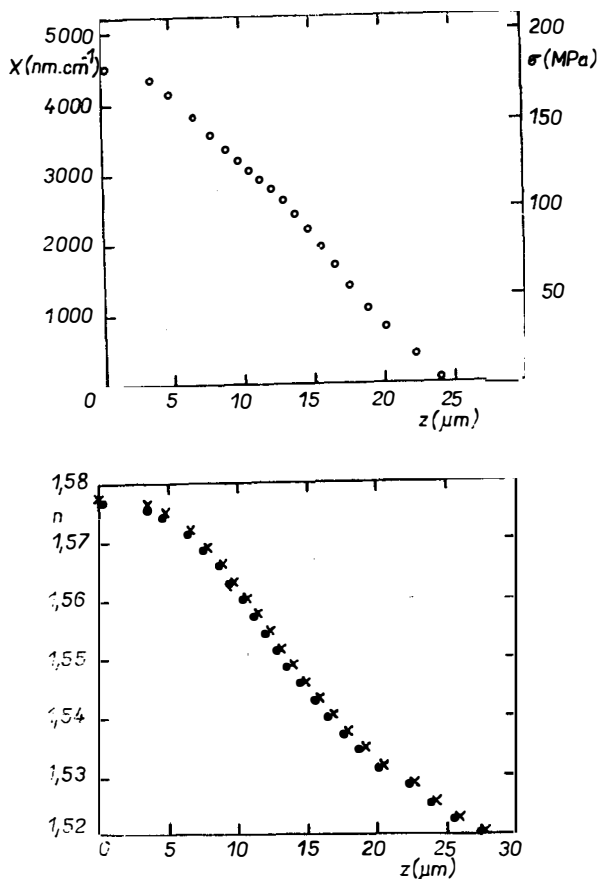
Na obr. 8 jsou profily indexu lomu, měrného dráhového rozdílu a napětí pro okenní sklo Fourcault po provedené iontové výměně $Na^+ \leftrightarrow Ag^+$. (Vzorek skla byl zpracován v tavenině 98 hmot. % $KNO_3 + 2$ hmot. % $AgNO_3$ o teplotě 450 °C po 20 minut). Vzniklé napětí je ve srovnání s předchozím příkladem výměny $Na^+ \leftrightarrow K^+$ přibližně $3 \times$ menší, zato však změny indexu lomu více než $7 \times$ větší. Tyto rozdíly jsou způsobeny menším iontovým poloměrem Ag^+ a jeho vyšší difúzním koeficientem. Za stejných podmínek proto nadifunduje do skla větší množství iontů stříbra ve srovnání s ionty K^+ , avšak vytvořené napětí je menší. Důsledkem menšího napětí je malý rozdíl indexů lomu $n^\perp - n^\parallel$ napříč celou difúzní vrstvičkou. Proto při určování profilů napětí u tohoto typu iontové výměny je zhoršená přesnost určování profilů napětí (viz příklad ve [21]). Další příklady vypočtených profilů indexů lomu, měrného dráhového rozdílu a napětí ve sklech zpracovaných výměnou iontů jsou v [21].



Obr. 7. Vypočtený profil indexu lomu, měrného dráhového rozdílu a napětí vzorku zpevněného tabulového skla Fourcault z obr. 6 po provedené relaxaci vyhřátím 1 hodinu na 450 °C; n — index lomu; z — vzdálenost od povrchu vzorku; X — měrný dráhový rozdíl; σ — napětí; ● resp. x — hodnoty pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku, resp. v rovině kolmé k povrchu vzorku.

Profily indexů lomu vycházejí prakticky ve všech případech iontové výměny $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ i $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ jako hladké esovité křivky, odpovídající předpokládaným i publikovaným průběhům iontové výměny. Určení tloušťky difúzní vrstvičky je proto vhodnější provádět z profilů indexu lomu než z profilů napětí.

Tloušťka difúzní vrstvy určená z profilu indexu lomu je v porovnání s hodnotami získanými jednoduchou metodou ze vztahu (4) v průměru o 6 μm menší, tj. je bližší hodnotám stanoveným polarizačně mikroskopickou metodou na příčných řezech vzorkem. Napětí na povrchu vypočtené z profilů indexů lomu je v průměru jen o 1 až 2 % vyšší než při jednodušším stanovení podle vztahu (2), tj. je vyšší než hodnoty stanovené polarizačním mikroskopem na příčných řezech v průměru v poměru 1 : 0,56.



Obr. 8. Vypočtený profil indexu lomu, měrného dráhového rozdílu a napětí tabulového skla Fourcault, zpracovaného 20 minut v tavenině 98 hmot. % KNO_3 + 2 hmot. % AgNO_3 o teplotě 450°C ; n — index lomu; z — vzdálenost od povrchu vzorku; X — měrný dráhový rozdíl; σ — napětí; ● resp. x — hodnoty pro světlo polarizované v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku, resp. v rovině kolmé k povrchu vzorku.

ZÁVĚR

Měření stratorefraktometrem umožňuje nedestruktivní určení základních parametrů povrchové difúzní vrstvy skla zpracovaného iontovou výměnou.

Z počtu a polohy interferenčních proužků pro dva vzájemně kolmé směry polarizace dopadajícího světla je možno jednoduchým způsobem vypočítat napětí na povrchu a tloušťku difúzní vrstvy. Takto určené hodnoty jsou větší než při použití polarizačně mikroskopické metody, tloušťka vrstvy u většiny proměřovaných skel v průměru o $4 \mu\text{m}$, napětí v poměru 1 : 0,57.

Podrobnějším matematickým zpracováním naměřených hodnot, pro něž jsme vypracovali numerický postup výpočtu, lze stanovit profil indexu lomu, dvojlomu a napětí napříč povrchovou difúzní vrstvičkou. Vypočtené profily indexu lomu poměrně spolehlivě ukazují tloušťku difúzní vrstvy; profily napětí, resp. dvojlomu

mohou být v některých případech poněkud zkreslené. Tloušťka difúzní vrstvy určená z profilu indexu lomu je v porovnání s hodnotami získanými jednoduchou metodou — ze vztahu (4) — v průměru o 6 μm menší, tj. je bližší hodnotám stanoveným polarizačně mikroskopickou metodou. Napětí na povrchu vypočtené z profilů indexu lomu je v průměru o 1 až 2 % vyšší než při jednodušším stanovení podle vztahu (2), tj. tzn. je vyšší než hodnoty, stanovené polarizačním mikroskopem na příčných řezech, v poměru 1 : 0,56.

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*. La faculté de sciences de l'université de Paris, Paris 1970.
- [2] Acloque P., Guillemet C.: *Silikattechnik* 11, 502 (1960).
- [3] Novotný V.: *Sklář a keramik* 30, 340 (1980).
- [4] Novotný V.: *Verres Réfract.* 35, 833 (1981).
- [5] Arsewin R. W. v knize: *Research into glass*, s. 199—201. Glass research center PPG Industries, Pittsburgh 1967.
- [6] Hara M.: *Rep. Res. Lab. Asahi Glass* 21, 19 (1971).
- [7] Eifert H., Hilbig G.: *Silikattechnik* 22, 60 (1971).
- [8] Gäswein B.: *Glastechn. Ber.* 53, 220 (1980).
- [9] Gräfe W.: *Silikattechnik* 32, 355 (1981).
- [10] Gräfe W.: *Silikattechnik* 35, 213 (1984).
- [11] Kishii T.: *Opt. Laser Tech.* 11, 197 (1979).
- [12] Kishii T.: *Opt. Laser Tech.* 11, 259 (1979).
- [13] Kishii T.: *Opt. Laser Tech.* 13, 261 (1981).
- [14] Kishii T.: *Opt. Laser Tech.* 14, 255 (1982).
- [15] Kishii T.: *Optics and laser in engineering* 4, 25 (1983).
- [16] Guillemet C.: *Soukromé sdělení* (1974).
- [17] *Notice d'emploi du stratoréfractomètre*. Saint-Gobain, Paris 1969.
- [18] Novotný V.: *Silikáty* 27, 321 (1983).
- [19] Soltézs U.: *Glastechn. Ber.* 54, 12 (1981).
- [20] Novotný V., Kavka J.: *Silikattechnik* 37, 150 (1986).
- [21] Novotný V., Kavka J.: *Silikattechnik* 37, 186 (1986).

ИЗМЕРЕНИЕ ПОСТОЯННОГО НАПРЯЖЕНИЯ СТЕКОЛ, УПРОЧНЕННЫХ ИОННЫМ ОБМЕНОМ С ПОМОЩЬЮ СТРАТОРЕФРАКТОМЕТРА

Владимир Новотны

*Государственный научно-исследовательский институт стекла,
50192 Градец Кралове*

В статье обобщается опыт, полученный автором при измерении параметров стекол, обработанных ионным обменом с помощью страторефрактометра. После краткого описания применяемого прибора и способа измерения следует описание несложного метода определения постоянного напряжения и толщины поверхностного диффузионного слоя. В дальнейшей части автором излагается способ расчета профилей показателя преломления, двойного преломления, удельной разности пути и постоянного напряжения в поверхностном диффузионном слое и приводятся примеры. Преимущество страторефрактометра заключается в том, что измерения можно проводить, в отличие от обыкновенного поляромикроскопического метода, на целых, неразрезанных образцах любого размера.

Рис. 1. Страторефрактометр, изготовленный фирмой Saint-Gobain.

Рис. 2. Схема страторефрактометра; Z — ртутная лампа, C — конденсор, F — монохроматические фильтры для 3 длин волны: 463 нм, 546 нм и 577 нм, Š — щель, P — 2 поляризатора, H — призма, N — непрозрачный слой, S — образец, L — ломаная труба, O₁ — объектив, M — зеркало, O₂ — окуляр с микрометрическим винтом.

- Рис. 3. Распространение света поверхностным слоем стекла, обработанным ионным обменом, при измерении с помощью страторефрактометра: S — образец стекла, обработанного ионным обменом; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — предельные углы отдельных плоскостей поверхностного диффузионного слоя; z_1, z_2, z_3 — расстояния отдельных плоскостей диффузионного слоя от поверхности образца.
- Рис. 4. Схематическое изображение интерференционных полос в поле зрения страторефрактометра и определение им соответствующих показателей преломления: n_1 — показатель преломления внутренних слоев стекла, где проходил обмен ионами; $a, b \dots p$ — расстояние между данной полосой и полосой высшего порядка в делениях шкалы микрометра; $1, 2, 3 \dots N$ — интерференционный порядок полосы.
- Рис. 5. Графическое выражение функции $m(n)$ для света, поляризованного в параллельной плоскости и в плоскости, перпендикулярной к поверхности образца. Установление проводили на образце листового стекла Fourcault, обработанного в среде KNO_3 (с содержанием $CaO \leq 0,001\%$ по весу) при температуре $420^\circ C$ во время суток. m — интерференционный порядок полосы; n — показатель преломления; ● или x — величины для света, поляризованного в плоскости параллельной с поверхностью образца, или в плоскости, перпендикулярной к поверхности образца.
- Рис. 6. Расчитанный профиль показателя преломления, удельной разности пути и напряжения листового стекла Fourcault, обработанного сутки в расплавленном KNO_3 (с содержанием $CaO \leq 0,001\%$ по весу) температурой $420^\circ C$: n — показатель преломления, z — расстояние от поверхности образца, X — удельная разность пути, σ — напряжение, ● или x — величины для света, поляризованного в плоскости параллельной с поверхностью образца или в плоскости перпендикулярной к поверхности образца.
- Рис. 7. Расчитанный профиль показателя преломления, удельной разности пути и напряжения образца упрочненного листового стекла Fourcault из рис. 6 после проведенной релаксации нагревом 1 часа до $450^\circ C$: n — показатель преломления, z — расстояние от поверхности образца, X — удельная разность пути, σ — напряжение, ● или x — величины для света, поляризованного в плоскости параллельной с поверхностью образца или в плоскости перпендикулярной к поверхности образца.
- Рис. 8. Расчитанный профиль показателя преломления, удельной разности пути и напряжения листового стекла Fourcault, обработанного 20 мин. в расплаве 93% по весу $KNO_3 + 2\%$ повесу $AgNO_3$ температурой $450^\circ C$: n — показатель преломления, z — расстояние от поверхности образца, X — удельная разность пути, σ — напряжение, ● или x — величины для света, поляризованного в плоскости параллельной с поверхностью образца, или в плоскости перпендикулярной к поверхности образца.

MEASURING THE PERMANENT STRESS WITH THE USE OF THE STRATOREFRACTOMETER IN GLASSES TOUGHENED BY ION EXCHANGE

Vladimír Novotný

State Glass Research Institute, 501 92 Hradec Králové

The article summarizes experience with measuring the characteristics of glasses treated by ion exchange, by means of the stratorefractometer. The instrument employed and the measuring procedure are briefly described together with a simple method for determining the permanent stress and the thickness of the surface diffusion layer. An account is then given of the calculation of refractive index profiles, those of the birefringence, the specific path difference and the permanent stress in the surface diffusion layer, and examples are given. The stratorefractometer has the advantage of allowing the measurements to be carried out on complete uncut specimens of arbitrary size, in contrast to the standard polarization-microscopic method.

Fig. 1. The stratorefractometer made by Saint-Gobain.

Fig. 2. Schematic diagram of the stratorefractometer; Z — mercury discharge lamp, C — condensor, F — monochromatic filters for 3 wavelengths: 436 mm, 546 mm and 577 mm, S — slot, P — 2 polarizers, H — prism, N — opaque layer, S — specimen, L — telescope, O_1 — lens, M — mirror, O_2 — eyepiece with micrometric screw.

Fig. 3. Light propagation through the glass surface layer treated by ion exchange during stratorefractometric measurement; S — glass specimen treated by ion exchange, u_1, u_2, u_3 — limit angles of the individual planes of the surface diffusion layer; z_1, z_2, z_3 — distances of the individual diffusion layer planes from the specimen surface.

Fig. 4. Schematic representation of the interference lines in the refractometer field of vision and determination of the appropriate refractive indices; n_v — refractive index of the inner glass layers where no ion exchange has taken place; $a, b \dots p$ — distance between the given line and that of the highest order in the micrometer scale divisions; $1, 2, 3 \dots N$ — interference order of the line.

Fig. 5. Graphic representation of the $m(n)$ function for light polarized in a plane parallel with, and a plane perpendicular to, the sample surface. Determined on a Fourcault sheet glass specimen treated in KNO_3 bath (containing $CaO \leq 0.001$ wt. %) at $420^\circ C$ for 24 hrs. m — interference order of the line; n — refractive index; \bullet resp. x — values for light polarized in a plane parallel with the specimen surface, or in a plane perpendicular to the specimen surface.

Fig. 6. Calculated profile of refractive index, specific path difference and stress in Fourcault sheet glass treated by immersion in molten KNO_3 for 24 hours at $420^\circ C$ (containing ≤ 0.001 wt. % CaO); n — refractive index; z — distance from the specimen surface; X — specific path difference; σ — stress; \bullet or x — values for light polarized in the plane parallel with the specimen surface, or in a plane perpendicular to the specimen surface, respectively.

Fig. 7. Calculated profile of refractive index, specific path difference and stress in the specimen of toughened Fourcault sheet glass from Fig. 6 after relaxation by heating at $450^\circ C$ for 1 hour, n — refractive index; z — distance from the specimen surface; X — specific path difference; σ — stress, \bullet or x — values for light polarized in the plane parallel to the specimen surface, or in a plane perpendicular to the specimen surface, respectively.

Fig. 8. Calculated profile of the refractive index, specific path difference and stress in the Fourcault sheet glass, treated for 20 minutes in a melt of 98 wt. % KNO_3 + 2 wt. % $AgNO_3$ at $450^\circ C$; n — refractive index; z — distance from the specimen surface; X — specific path difference, σ — stress; \bullet or x — values for light polarized in a plane parallel with the specimen surface or in a plane perpendicular to the specimen surface, respectively.

ZALOŽENA EVROPSKÁ KERAMICKÁ SPOLEČNOST. V r. 1988 byla ustavena Evropská keramická společnost (ECerS) za účasti keramických společností Belgie, Francie, NSR, Holandska, Itálie, Portugalska, Španělska, Velké Británie a Švédska, očekává se připojení Jugoslávie a Norska. Její sídlo je v Holandsku, prvním prezidentem je prof. Metselaar z Holandska. Společnost má podporovat studium keramiky, její rozvoj, plánování konferencí a setkání v Evropě. První kongres ECerS se bude konat v květnu 1989 v holandském Maastrichtu. Krátce po vzniku ECerS byla rozpuštěna Association Européenne Céramique založená před 30 lety, která však v posledních letech prakticky nefungovala.

(Industrial Ceramics 8, 1988, č. 2, 92; Keram. Zeitschrift 40, 1988, č. 10, 804)

Doušková

NOVÉ WHISKERY FIRMY VISTA CHEMICAL. Firma Vista Chemical (Houston, Tex.) začala prodávat vysoce čisté monokrystalické whiskery z alfa-aluminy pod obchodním názvem Catapal XW alumina. Whiskery mají průměr 0,5–30 mikrometrů, výrobky s whiskery vydrží $1650^\circ C$ po dobu 2 h bez změny krystaličnosti a s hladkými povrchy. Používají se v kompozitech s kovovou, keramickou nebo polymerní matricí pro otěruvzdorné díly, řezné nástroje a biokeramiku.

(Industrial Ceramics 8, 1988, č. 2, 110)

Doušková

NOVÝ KOMPOZITNÍ MATERIÁL FIRMY TOSHIBA CERAMICS. Toshiba Ceramics vyvinula zcela nový výrobní postup, který jí umožní vyrábět „Alquartz“ — originální, extrémně tuhý kompozitní materiál složený z korundu a hliníku. Je vynesčen sekundární proces mísení kovu a vyztužujícího materiálu, předchází se problémům při spojování obou materiálů, spojením přednosti korundu a hliníku se předchází praskání keramiky a deformacím kovu, nový materiál se lépe opracovává než keramika. Možnosti využití: ventily, ložiska a další části vystavené velkému otěru, konstrukční materiál.

(Toshiba Ceramics News, 1988, č. 13)

Doušková