

УДК 666.266.5/9

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. БЕРЕЖНОЙ, М. Д. КРАСНИКОВА

**ВЛИЯНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СТЕКЛА И ФОТОСИТАЛЛА**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 6 III 1975)

Одним из путей повышения механической прочности стекол и стеклокристаллических материалов является ионообменная обработка их в расплавах солей с целью замещения в тонком поверхностном слое материала толщиной 20—300 мкм одних щелочных ионов на другие щелочные или щелочноземельные ионы и создания напряжений сжатия ⁽¹⁾. Известные способы ионообменного упрочнения стеклокерамики, в которой основными кристаллическими фазами являются нефелин ⁽²⁾, β -эвкрипит ⁽³⁾, кварцевый твердый раствор, насыщенный ионами Li, Al и Mg ⁽⁴⁻⁶⁾, кордьерит, эггстатит, шпинель ⁽⁷⁾, основаны на замещении ионов Na на ионы K, Rb, Cs, ионов Li на ионы Na, K или Mg, ионов Mg или Al на ионы Li в стеклокристаллических материалах, содержащих, как правило, повышенные концентрации Al_2O_3 (до 45%) и низкие Li_2O (1—1,6%).

Нами впервые исследовано замещение ионов Li^+ на ионы K^+ и его влияние на механическую прочность и диэлектрические свойства литиево-алюмосиликатного светочувствительного стекла и фотоситалла, в котором концентрация Al_2O_3 составляет 10%, а Li_2O 12%. Такое исследование представляло интерес еще и потому, что предстояло проверить, не образуются ли вследствие обогащения поверхностного слоя стекла и фотоситалла щелочными ионами мостики проводимости, что привело бы к падению удельного поверхностного электрического сопротивления и ухудшению диэлектрических свойств материала. В результате проведения ионного обмена в поверхностном слое происходит изменение фазового состава, т. е. появление различных кристаллических фаз на поверхности и во всем объеме материала. Каждая кристаллическая фаза характеризуется различными значениями коэффициента термического расширения, что может приводить к возникновению поверхностных напряжений как сжатия, так и растяжения. Следует заметить, что до настоящего времени не существует единого мнения о механизме ионного обмена и его влиянии на различные свойства стекла и фотоситалла. Исследование проводили на образцах светочувствительного стекла и фотоситалла, имеющего химический состав, близкий к составу, указанному в работе ⁽⁸⁾. Светочувствительное стекло подвергали облучению ультрафиолетовым светом, нагреванию по ступенчатому режиму и кристаллизации при конечной температуре 840°С в течение 3 час. Полученные образцы стекла и фотоситалла погружали в солевую ванну (48% K_2SO_4 и 52% KCl) при температуре 750° и выдерживали в течение 2, 4, 6 и 8 час. Микротвердость при вдавливании образцов стекла и фотоситалла, подвергшихся ионообменной обработке, измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. Рентгенографирование образцов стекла и ситалла проводили на установке УРС-50И с спинтлационным счетчиком по методике, описанной в ⁽⁸⁾. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и величину диэлектрической проницаемости ϵ определяли на куметре KB-1 при 20°С и частоте 1 мГц. Объемное и по-

верхностное удельное электрическое сопротивление при 200°С ρ_v и ρ_s измеряли с помощью мегометра МОМ-4.

В образцах фотоситаллов, подвергшихся ионной обработке, обнаружены трещины в поверхностном слое, что свидетельствует о возникновении значительных напряжений растяжения. Рентгеноструктурный анализ показал, что увеличение времени ионной обработки фотоситаллов приводит к уменьшению содержания кристаллической фазы в нем. Из рис. 1 вид-

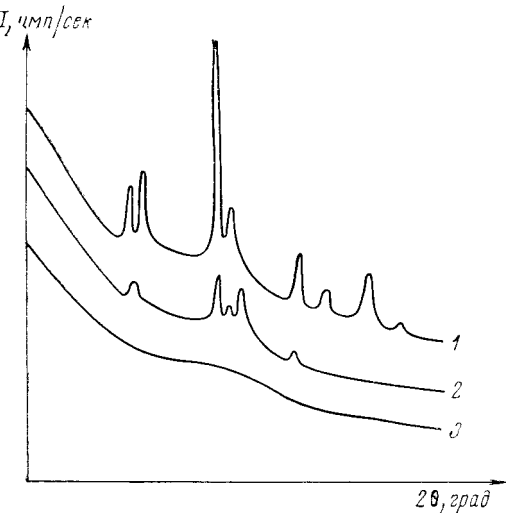


Рис. 1

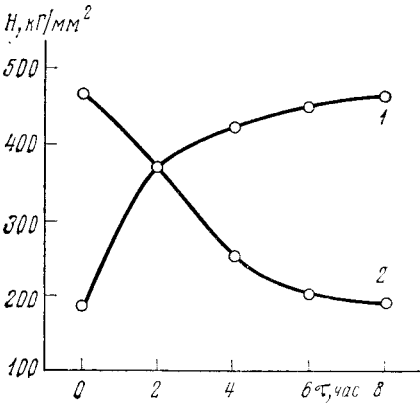


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы, полученные с образцов исходного (1) фотоситалла и с фотоситаллов, подвергшихся ионной обработке в течение 4 час. (2) и 8 час. (3)

Рис. 2. Зависимость микротвердости H исходного светочувствительного стекла (1) и фотоситалла (2) от времени ионной обработки

но, что интенсивность дифракционных максимумов уменьшается по мере увеличения времени ионной обработки, а для фотоситалла, подвергнувшегося попообменной обработке в течение 8 час., дифракционная картина аналогична кривой рассеяния рентгеновских лучей исходным светочувствительным стеклом. Из рассмотрения табл. 1 и рис. 2 видно, что увеличение вре-

Таблица 1

Механические и диэлектрические свойства светочувствительного стекла и фотоситалла, подвергшихся различным режимам ионной обработки в расплаве при 750°С

№№ п.п.	Время ионного обмена, час.	H , фотос., кг/мм ²	H стекла, кг/мм ²	ρ_v фотоситалла, ом·см		ρ_s фотоситалла, ом·см 100°	$\lg \delta \cdot 10^4$, 20°	ϵ , 20°
				100°	200°			
1	8	195	460	$3,9 \cdot 10^{11}$	$7,8 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{12}$	67,5	6,60
2	6	205	450	$3,9 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^{12}$	67,5	6,55
3	4	255	420	$3,6 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{12}$	67,5	6,55
4	2	370	370	$4,0 \cdot 10^{11}$	$8,4 \cdot 10^8$	$7,7 \cdot 10^{11}$	66,5	6,55
5	0	465	185	$3,5 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^{11}$	68,5	6,50

мени ионной обработки приводило к закономерному снижению величины микротвердости фотоситаллов и ее увеличению для светочувствительного стекла. Так, если исходный фотоситалл имел значение микротвердости, равное 465 кг/мм², то после ионного обмена продолжительностью 8 час. величина микротвердости уменьшалась до 195 кг/мм². Для исходного светочувствительного стекла, напротив, с увеличением времени ионной обра-

ботки наблюдали значительное упрочнение. Так, микротвердость образца светочувствительного стекла, выдержанного в солевой ванне 8 час., достигала 460 кг/мм^2 . В образце фотоситалла, подвергнутому ионной обработке в течение 4 час, отмечено появление дополнительной неидентифицированной кристаллической фазы, которая отсутствует в исходном фотоситалле. В табл. 1 и на рис. 3 приведены результаты исследования диэлектрических свойств фотоситаллов после ионного обмена различной продолжительности.

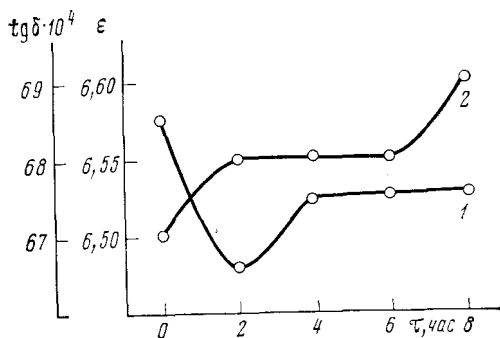


Рис. 3

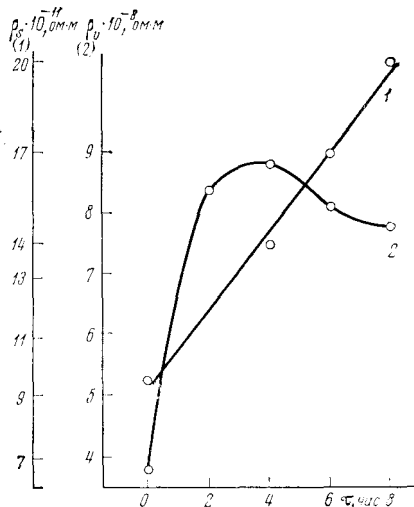


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) фотоситалла от времени ионной обработки τ

Рис. 4. Зависимость удельного объемного (1) и поверхностного (2) сопротивления фотоситалла от времени ионной обработки τ

Интересно отметить, что ионный обмен приводит к улучшению диэлектрических свойств фотоситалла. Так, исходный фотоситалл имел значение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 68,5 \cdot 10^{-4}$ и диэлектрической постоянной $\epsilon = 6,50$, тогда как образцы фотоситаллов, подвергшиеся ионному обмену, характеризовались более низким значением $\text{tg } \delta$ и более высоким значением ϵ , равным соответственно $67,5 \cdot 10^{-4}$ и $6,60$. Видно, что ионный обмен приводит к значительному увеличению удельного поверхностного электрического сопротивления фотоситалла, изменяющегося от $7,7 \cdot 10^{11}$ до $2 \cdot 10^{12} \text{ ом}\cdot\text{см}$, в то время как величина объемного удельного электрического сопротивления изменялась незначительно (табл. 1 и рис. 3).

Полученные нами экспериментальные данные говорят о сложных процессах, протекающих в структуре поверхностного слоя стекла и ситалла и приводящих к изменениям их физико-химических свойств. Снижение механической прочности фотоситаллов, подвергшихся ионной обработке, можно объяснить структурными изменениями, происходящими в поверхностном слое материала. Фактически структура поверхностного слоя становится аналогичной структуре аморфной фазы образца, этим и объясняется уменьшение интенсивности рентгеновских интерференций в образцах фотоситаллов, подвергшихся ионной обработке, и постепенный переход картины рассеяния рентгеновских лучей в кривую, получаемую от ближнего порядка (рис. 1). Изменение структуры фотоситалла и переход ее к структуре исходного светочувствительного стекла можно трактовать как закономерное уменьшение содержания кристаллической фазы, что должно привести к ухудшению механических свойств фотоситалла.

Второй, не менее важной причиной является возникновение в поверхностном слое значительных макронапряжений растяжения, соизмеримых со значением предела прочности фотоситалла. Возникновение таких напряжений может происходить за счет изменяющегося фазового состава в поверхностном слое материала в результате замещения ионов $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ с несоизмеримыми значениями ионных радиусов (0,68 и 1,33 Å соответственно). Такое замещение приводит к появлению некоторой новой кристаллической фазы, фиксируемой на дифрактограммах (рис. 1). Полученные экспериментальные данные не позволили идентифицировать указанную кристаллическую фазу, но, по-видимому, эта фаза обладает большим значением коэффициента термического расширения α , несовместимым с α основных кристаллических фаз. Это приводит к возникновению напряжений растяжения, соизмеримых с пределом прочности материала, к появлению трещин и снижению прочностных свойств фотоситалла. Эффект упрочнения светочувствительного стекла можно объяснить возникновением напряжений сжатия в поверхностном слое, возникающих при замещении ионов $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$. Наблюдающееся некоторое улучшение диэлектрических свойств фотоситаллов, прошедших ионообменную обработку, можно объяснить введением в структуру стекла менее подвижного катиона K^+ с большим ионным радиусом, присутствие которого позволяет блокировать межатомные пустоты и препятствует миграции более подвижных ионов Li^+ и Na^+ в стекловидной фазе. Полученные экспериментальные данные по диэлектрическим свойствам достаточно хорошо согласуются с данными работы (9) о значении коэффициента взаимной диффузии и величине энергии активации щелочных ионов в литиевоалюмосиликатной системе. Увеличение радиуса иона, согласно цитируемой работе, приводит к значительному снижению коэффициента взаимной диффузии от 10^{-9} см²/сек для иона Li до 10^{-10} см²/сек для иона K.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено повышение механической прочности литиевоалюмосиликатного стекла и улучшение диэлектрических свойств фотоситалла вследствие замещения ионов $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ в их поверхностном слое. Для повышения механической прочности фотоситалла путем ионного обмена представляется целесообразным продолжить работу по подбору состава ванны и режима ионообменной обработки.

Рязанский государственный
педагогический институт

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. H. Beall, B. R. Karstetter, H. L. Rittler, J. Am. Ceram. Soc., v. 50, 4, 781 (1967). ² D. A. Duke, B. R. Karstetter, U. S. Pat. 3 573 072, 1971. ³ B. R. Karstetter, U. S. Pat., 3 573 075, 1971. ⁴ H. L. Rittler, U. S. Pat., 3 573 076, 1971. ⁵ G. H. Beall, B. R. Karstetter, U. S. Pat., 3 573 077, 1971. ⁶ G. H. Beall, B. R. Karstetter, U. S. Pat., 3 585 055, 1971. ⁷ B. R. Karstetter, U. S. Pat., 3 585 054, 1971. ⁸ А. И. Бережной, В. И. Иванова и др., ДАН, т. 205, № 6, 1335 (1972). ⁹ G. H. Frischat, Glas-Email-Keramo, v. 25, № 5, 107 (1974).