

Refraktometrische Untersuchungen zum Spannungsaufbau durch Ionenaustausch an optischen Gläsern

Von Bernhard Gänswein, Aalen

(Vortrag vor dem Fachausschuß I der DGG am 26. Oktober 1978 in Würzburg)

(Mitteilung aus der Firma Carl Zeiss, Werk Aalen)

(Eingegangen am 11. Februar 1980)

Verschiedene Gläser wurden durch den Alkaliionenaustausch Na^+ gegen K^+ unterhalb T_g chemisch vorgespannt. In den Oberflächenschichten treten dabei Brechzahländerungen auf, die im Bereich der Totalreflexion Interferenzen an einer dünnen, inhomogenen Schicht zur Folge haben. Die für jedes Glas charakteristischen Interferenzstreifenmuster wurden im polarisierten Licht am Abbe-Refraktometer in Abhängigkeit von der Vorspannungsdauer gemessen und geben Aufschluß über die an der Oberfläche erzielten Druckspannungen und über die Eindringtiefe der K^+ -Ionen. Die Spannungen

nehmen danach beim Ionenaustausch viel schneller zu als die Dicke der ionenausgetauschten Schicht. Die maximalen Spannungswerte liegen stets um den Faktor 2 bis 3 höher als die aus Dünnschliffen nach Senarmont ermittelten Druckspannungen und nähern sich mit 622 N/mm^2 eher den theoretischen Werten bei 1000 N/mm^2 . Die refraktometrische Bestimmung des Ionenaustauschs erfolgt an den unzerstörten Gläsern und eignet sich in der Praxis als eine rasche Methode zur Prüfung der chemischen Vorspannung.

Refractometric investigations of stress distribution in optical glass during ion exchange

Different glasses were chemically stressed by exchange of Na^+ and K^+ below T_g . The changes in refractive index thus produced in the surface layer gave interference in a thin total internal reflexion inhomogeneous layer. The characteristic interference patterns for each glass were measured in polarized light by an Abbe refractometer for different times of treatment and give information about the surface compressive stresses and the depth of penetration of the K^+

ions. The stresses produced by ion exchange increase much more rapidly than the thickness of the exchanged layer. The maximum stresses were a factor of 2 to 3 higher than those obtained by fine grinding with the Senarmont method and with 622 N/mm^2 they come closer the theoretical value of 1000 N/mm^2 . Refractometric determination of ion exchange is a rapid non-destructive method suitable for practical testing of chemical toughening.

Etudes réfractométriques de verres d'optique trempés par échange ionique

On a trempé chimiquement différents verres par échange d'ions alcalins $\text{Na}^+ = \text{K}^+$ au-dessous de T_g . Les changements de l'indice de réfraction qui en résultent dans les couches superficielles entraînent dans le domaine de la réflexion totale des interférences correspondant à une couche mince et non homogène. On a mesuré la configuration des franges d'interférence caractéristiques de chaque verre à la lumière polarisée à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe en fonction de la durée de la trempe. On a obtenu ainsi des données sur les contraintes de compression obtenues à la surface et sur la profondeur de péné-

tration des ions K^+ . Il apparaît qu'au cours de l'échange ionique, les contraintes augmentent plus vite que l'épaisseur de la couche qui subit l'échange ionique. Les valeurs de contrainte maximale sont toujours 2 à 3 fois plus élevées que les contraintes de compression déterminées d'après Senarmont sur des coupes minces et se rapprochent avec 622 N/mm^2 plutôt de la valeur théorique de 1000 N/mm^2 . L'analyse réfractométrique de l'échange d'ions est une méthode non destructive susceptible d'être utilisée dans la pratique pour le contrôle de la trempe chimique.

1. Einleitung

Die Bruchfestigkeit von Glas, ob Flachglas oder optisches Glas mit polierten Oberflächen, läßt sich durch Kationenaustausch zwischen der Glasoberfläche und einer Salzschnmelze erheblich verbessern. In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurde bis in die jüngste Vergangenheit über Arbeiten zu dem Thema der chemischen Vorspannung durch Ionenaustausch in der Fachliteratur berichtet, auf die an dieser Stelle nur pauschal hingewiesen werden kann. Während auf der Seite der Forschung mehr die Diffusionsvorgänge selbst im Mittelpunkt des Interesses standen, bemühten sich in der Praxis die Glashersteller mehr um eine maximale Festigkeitserhöhung. Wie die Patentliteratur dazu ausweist, versuchte man, dieses Ziel zu erreichen, indem man sowohl die Glaszusammensetzung als auch die Verfahrensparameter wie Vorspannungszeit, Temperatur und Ionenzusammensetzung des Salzbad optimierte.

Am weitesten verbreitet ist der Austausch von Na^+ -Ionen (Ionenradius $r_{\text{Na}^+} = 0,97 \text{ \AA}$) in Natrium-Alumosilicatgläsern gegen K^+ -Ionen ($r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$) z. B. einer KNO_3 -Schmelze bei Temperaturen unterhalb des Transformationspunktes der Gläser, deren Gestalt unter diesen Bedingungen erhalten bleibt [1]. Die in das starre

Glasnetzwerk eindiffundierenden K^+ -Ionen verdrängen dabei trotz ihres größeren Volumens einen Teil der kleineren Na^+ -Ionen, zwingen sich auf deren Gitterplätze und erzeugen dadurch hohe Druckspannungen in den oberflächennahen Glasschichten. Die unter Druckspannung stehenden Glasoberflächen kompensieren die bei Belastung auftretenden Zugspannungen, die den Glasbruch verursachen, weit mehr als die Oberflächen unbehandelter Gläser und bewirken so die Festigkeitssteigerung. Zudem nehmen sie auch die Zugspannungen auf, die durch unvermeidliche Mikrorisse von $1 \mu\text{m}$ Tiefe oder durch äußere Verletzungen in Form von Kratzern mit Eindringtiefen bis zu $50 \mu\text{m}$ in der Glasoberfläche entstehen. Das setzt allerdings voraus, daß die Dicke der vorgespannten Schicht wenigstens um $60 \mu\text{m}$ mißt, was bei einer Reihe von Gläsern und bei speziell für die chemische Vorspannung entwickelten Gläsern durchaus der Fall ist.

Eine besondere Aufgabe stellen in dem Zusammenhang die Analyse und der Nachweis der Vorspannung dar. Das betrifft beide Parameter, die die erhöhte Festigkeit bestimmen, die Dicke der ionenausgetauschten Schicht und die Größe der erzielten Druckspannung. Zwar machen die Druckspannungen σ das Glas optisch

anisotrop und bewirken eine Spannungsdoppelbrechung entsprechend der Gleichung

$$\sigma = \Delta n \cdot 1/B = (n_0 - n_x) \cdot 1/B \quad (1)$$

(Differenz von ordentlicher und außerordentlicher Brechzahl; spannungsoptischer Koeffizient), doch läßt sich diese nicht so ohne weiteres im polarisierten Licht eines optischen Spannungsprüfers beobachten, wie es bei thermisch vorgespannten Proben wenigstens qualitativ gelingt.

Deshalb führten Garfinkel und King [2] ihre Untersuchungen an Glasstäben mit quadratischem Querschnitt ($2,4 \times 2,4$ mm²) durch, bei denen sie vor dem Ionenaustausch zwei gegenüberliegende Flächen durch einen Zinndioxid-Antimonoxidfilm maskierten. Auf diese Weise wurden nur die beiden anderen, nicht beschichteten Flächen dem Ionenaustausch ausgesetzt. Die Auswertung des Spannungsprofils geschah dann unter dem Polarisationsmikroskop bei Beobachtung in Durchsicht durch die demaskierten Flächen. Von Vorteil ist bei diesem Vorgehen, daß die behandelte Probe unzerstört vermessen wird und damit ein Bild von der tatsächlichen Vorspannung wiedergibt. Doch bleibt man bei der Wahl der Proben weitgehend auf die beschriebenen Glasstäbe beschränkt. Außerdem erfordern die Messungen mit dem Polarisationsmikroskop recht viel Zeit, so daß sie z. B. für Reihenuntersuchungen in der täglichen Praxis weniger geeignet sind. Ähnliches gilt für Untersuchungen nach der Methode von Senarmont, bei der die Spannungen an Dünnschliffen von ionenaugetaushtem Flachglas ebenfalls polarisationsmikroskopisch bestimmt wurden [3]. Hier kommt hinzu, daß das Schneiden, Schleifen und Polieren des Dünnschliffes nicht nur einen zusätzlichen Zeitaufwand, sondern auch einen Eingriff in das metastabile Spannungsgefüge des Glases bedeuten. Die mit etwa 250 N/mm² angegebenen Druckspannungen nach einem 16stündigen Na⁺/K⁺-Austausch bei 440 °C erscheinen deshalb auch niedrig im Vergleich zu Werten, die theoretisch errechnet wurden und bis zu 1000 N/mm² betragen können [4 und 5].

Im Unterschied dazu nutzten Eifert und Hilbig [6] den durch den Ionenaustausch bedingten Na⁺(K⁺)-Konzentrationsgradienten, um direkt die Spannungsprofile refraktometrisch zu bestimmen. Danach verändert die Ionendiffusion die chemische Zusammensetzung der Glasoberfläche gegenüber dem Grundglas, so daß Brechzahländerungen die Folge sind, die mit einem Oberflächenrefraktometer als Vielstrahlinterferenzen einer dünnen Schicht beobachtet werden können.

Die gleiche Beobachtung beschreibt Hara [7] ausführlich in einem Bericht über den Ionenaustausch an Flachglas und spricht von Interferenzstreifen einer Schicht mit inhomogener Brechzahl, die sich in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der K⁺-Ionen ändert: bei dem untersuchten Flachglas von einer höheren Brechzahl an der Oberfläche hin zu der niedrigeren Brechzahl des Grundglases.

Einen Hinweis, daß man den Vorspannungseffekt mit einem Oberflächenrefraktometer bestimmen kann, erhält man auch aus der spannungsoptischen Beziehung selbst (Gleichung (1)), wenn man die Gleichung nach Δn auflöst. Setzt man für σ bekannte, z. B. aus Dünnschliffen ermittelte Spannungswerte ein, so ergeben sich infolge der Spannungsdoppelbrechung im Glas Brechzahldifferenzen $n_0 - n_x$ um 10^{-3} und damit in einer Größenordnung, die beispielsweise mit dem Abbe-Refraktometer sicher aufgelöst werden kann.

Bei den Untersuchungen zur chemischen Vorspannung von optischen Gläsern lagen mit wenigen Ausnahmen gleichartige, wie von Hara [7] beschriebene Befunde vor.

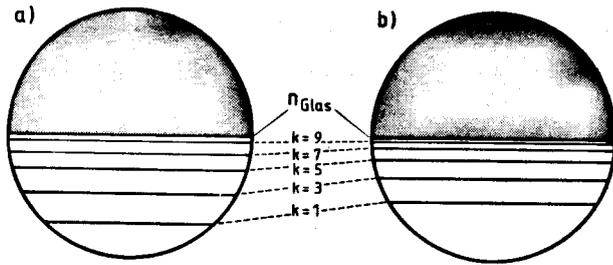
2. Experimentelles

Kron- und Flintgläser und im Vergleich dazu ein Flachglas, die im allgemeinen als runde Planscheiben mit einem Durchmesser von 50 und einer Dicke von 2 mm vorlagen, wurden in einer Salzschnmelze aus KNO₃ bei 440 (± 5) °C und damit unterhalb der Transformationstemperatur ionenaugetauscht. Nach der Behandlung – die Vorspannungszeiten betragen zwischen 0,5 und 16 h – wurden die Gläser abgekühlt und von anhaftenden Salzresten unter fließendem Wasser gereinigt. Anschließend wurden sie direkt auf das Meßprisma des Abbe-Refraktometers gelegt und die Brechzahlen gemessen.

Die Beobachtung im Refraktometer erfolgte bei sogenannter Reflexion, d. h. das Licht einer Quecksilberhochdrucklampe mit vorgesetztem Filter (grün, $\lambda_{Hg} = 546$ nm, $\rightarrow n_e$) fällt von unten durch das Meßprisma auf die zu untersuchende Probe, die auf dem Meßprisma mit einem Tropfen Immersionsöl, gewöhnlich α -Bromnaphthalin ($n \approx 1,66$) oder Methylenjodid ($n \approx 1,72$; im Falle des Schwerflintglases Nr. 6, Tabelle 1) dicht aufliegt. Das Licht wird an der Grenzfläche Prisma-Glas ab einem bestimmten Einfallswinkel totalreflektiert, wobei der Grenzwinkel der Totalreflexion die Lage der Hell-Dunkelgrenze im Blickfeld des Refraktometers festlegt, einem Maß für die zu bestimmende Brechzahl der Probe (Bild 1).

Tabelle 1. Übersicht über die chemisch vorgespannten Gläser und Messungen der Brechzahlen am Abbe-Refraktometer nach 16 h Na⁺/K⁺-Ionenaustausch bei 440 °C. Erläuterung der Spalten 5 und 6 siehe Abschnitt 2.

Glas Nr.	Typ	T _g in °C	n _e	n (k = 1)	n _⊥ (k = 1)
1	Kron	521	1,5249	1,5287	1,5299
2	Kron	538	1,5237	1,5288	1,5304
3	Kron	559	1,5186	1,5238	1,5254
4	Kron	543	1,5248	1,5279	1,5289
5	Flach	–	1,5182	1,5245	1,5249
6	Schwerflint	578	1,7112	1,7128	1,7140
7	Flint	556	1,6558	keine Beobachtung	



Bilder 1a und b. Blickfeld im Zeiss-Abbe-Refraktometer bei senkrecht (Bild 1a) und parallel (Bild 1b) zur Glasoberfläche polarisiertem Licht; schematisch. k = Ordnung der Interferenzen (nach Hara [7]).

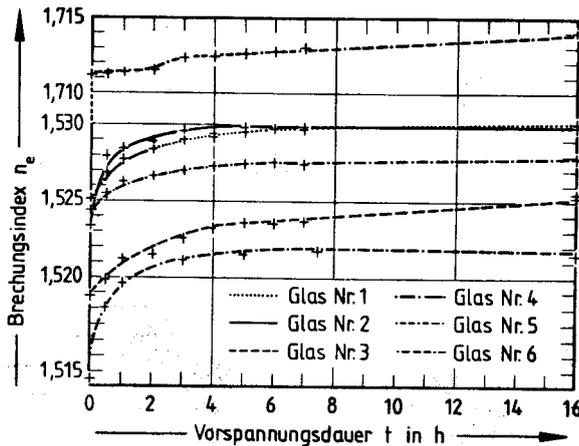


Bild 2. Abstand des Interferenzstreifens $k = 1$ von der Hell-Dunkelgrenze als Brechzahlerhöhung n_e in Abhängigkeit von der Vorspannungsdauer t für die Gläser Nr. 1 bis 6 der Tabelle 1 (Erläuterung siehe Text).

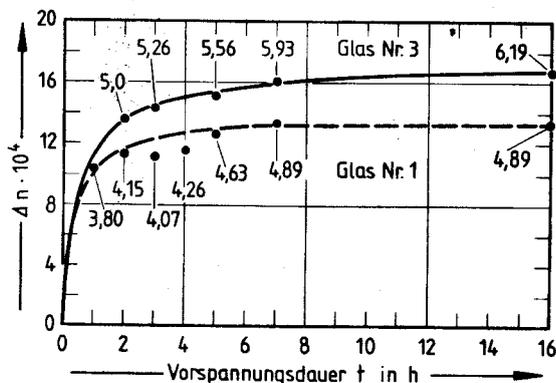


Bild 3. Spannungsdoppelbrechung Δn an der Oberfläche der Gläser Nr. 1 und 3 mit zunehmender Vorspannungszeit t . Die Zahlen an den Meßpunkten sind aus Δn berechnete Druckspannungen in $N/mm^2 \cdot 10^2$.

Bei einem chemisch vorgespannten Glas aus der vorliegenden Untersuchungsreihe sieht man im Refraktometer zu diesem hell/dunkel geteilten Feld eine Anzahl feiner, dunkler Linien im Hellfeld, die genau parallel zur Hell-Dunkelgrenze verlaufen. Ihr Abstand untereinander wird um so größer, je weiter sie von der Grenzlinie entfernt sind. Außerdem lassen sich diese dunklen Linien im polarisierten Licht in zwei Abfolgen aufteilen, die sich durch ihren Abstand untereinander, je nach der Stellung des vor dem Refraktometer im Strahlengang befindlichen Polarisationsfilters — parallel oder senkrecht zur Glasober-

fläche — unterscheiden. Bild 1 gibt eine schematische Darstellung der Beobachtung wieder. Sowohl bei senkrecht als auch bei parallel polarisiertem Licht beobachtet man die gleiche Anzahl von dunklen Interferenzlinien k -ter Ordnung mit $k = 1, 3, 5, 7, \text{ usw.}$, also ungerade, ganzzahlig Vielfache von $\lambda/2$ entsprechend der Bedingung für Auslöschung (Hara [7]). Die Grenze der Totalreflexion bleibt in ihrer Lage im Blickfeld unverändert und wird durch die Brechzahl des Grundglases bestimmt.

Zudem sieht man, daß die Anzahl der Interferenzen mit der Dauer der Vorspannung wächst und die Entfernung des Streifens $k = 1$ von der Hell-Dunkelgrenze zunimmt. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand zwischen den Streifen gleicher Ordnung k bei parallel bzw. senkrecht polarisiertem Licht. Nach Hara ist die Zahl der Interferenzen ein Maß für die Eindringtiefe der Ionen, und ihr Abstand $n_{||} - n_{\perp}$ entspricht der Spannungsdoppelbrechung $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$.

3. Ergebnisse

In Bild 2 sind für die Gläser Nr. 1 bis 6 (Tabelle 1) die Entfernungen für $k = 1$ von der Grenzlinie der Totalreflexion als Brechzahlerhöhung in Abhängigkeit von der Vorspannungsdauer t dargestellt. Es fehlt das Flintglas Nr. 7, das bezüglich seiner Brechzahl auch nach der Behandlung in der KNO_3 -Schmelze unverändert blieb. Die Zunahme führt zu den sechs Kurven, die weitgehend Ähnlichkeit besitzen mit anderen Diagrammen, die den Ionenaustausch als Funktion der Zeit wiedergeben [3, 5 und 11]. Die Zunahme der Brechzahl resultiert danach sowohl aus der Spannungsdoppelbrechung als auch aus der veränderten chemischen Zusammensetzung der Glasoberfläche.

Ein differenzierteres Bild wird vom Aufbau der vorgespannten Glasoberflächenschichten erhalten, wenn man die Anzahl der Interferenzstreifen und die Spannungsdoppelbrechung einzeln für sich untersucht. Am Beispiel der Gläser Nr. 1 und 3, beides Krongläser, bei denen die Verhältnisse besonders charakteristisch gestaltet sind, sei das näher erläutert.

Aus Bild 3, in dem der zeitliche Aufbau der Spannungsdoppelbrechung an der Glasoberfläche der Gläser Nr. 1 und 3 aufgezeichnet ist, geht hervor, daß für beide Gläser übereinstimmend schon nach kurzer Zeit große Druckspannungen erzeugt werden. Bei der Fortsetzung der Vorspannung ändern sie sich nur mehr geringfügig (Glas Nr. 3) oder praktisch gar nicht mehr (Glas Nr. 1), während die Eindringtiefe der Ionen noch wächst, wie Bild 4 zeigt. Es gibt die Abhängigkeit der Eindringtiefe — eigentlich die Zahl der beobachteten Interferenzlinien — von der Vorspannungsdauer wieder.

Das Maximum der Eindringtiefe wird erst nach etwa 16 h erreicht und damit erheblich später als das Maximum der Druckspannung an der Oberfläche. (Bei Glas Nr. 2 (Tabelle 1) tritt innerhalb der 16 h sogar Spannungsrelaxation ein, wohingegen die Eindringtiefe der K^+ -Ionen noch stark anwächst: Die Zahl der Interferenzen läßt sich im Refraktometer nicht mehr genau auszählen.) D. h. der

Aufbau der Spannungszonen verläuft nicht parallel zum Ionenaustausch, der wenigstens näherungsweise dem Fickschen Diffusionsgesetz gehorcht; bereits Eindringtiefen von wenigen μm verursachen hohe, die Festigkeit verbessernde Druckspannungen. Das bedeutet, die Festigkeit nimmt mit fortschreitendem Eindringen der Ionen weiter zu, da sie durch die über das Ionenaustauschprofil integrierte, größere Druckspannung gegeben ist.

Ein Bild des Druckspannungsprofils erhält man, wenn Δn als Funktion der Zahl dunkler Interferenzen grafisch dargestellt wird, wie es in Bild 5 für die Gläser Nr. 1 und 3 geschah. Werden die Kurven bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate, für die $k = 0$ gilt, extrapoliert, so bekommt man für Δn und folglich für die Druckspannung die Werte, die der Oberfläche – Eindringtiefe Null – entsprechen, aber wegen der Auslöschungsbedingung einer direkten Beobachtung entzogen sind [6 und 7] (siehe Bild 3 und Tabelle 2).

Die auf der Abszisse abgetragene Anzahl der Interferenzen ist gleichbedeutend mit einer bestimmten Eindringtiefe der K^+ -Ionen, die sich jedoch nicht ohne weiteres aus dem Interferenzstreifenmuster ergibt oder aus diesem errechnet werden kann [6 und 7]. Denn für eine mathematische Lösung gehen nicht nur die Brechzahlen des Meßprismas und der Probe ein, sondern es muß berücksichtigt werden, daß sich die Brechzahl des ionenausgetauschten Glases stetig ändert. Durch Vergleich mit Schichtdicken, die aus Untersuchungen z. B. an Dünnschliffen bekannt sind, folgt aus dem Abstand zweier Interferenzen eine Eindringtiefe der K^+ -Ionen von etwa 6 bis 8 μm ([8] und Tabelle 2).

Wie Tabelle 2 ausweist, verhalten sich die untersuchten Gläser in bezug auf den Na^+/K^+ -Ionenaustausch und damit auf ihre chemische Vorspannbarkeit hin erwartungsgemäß ganz unterschiedlich. So schwanken zum einen die erzielten Oberflächendruckspannungen zwischen 367 bei Glas Nr. 4 und 622 N/mm^2 bei Glas Nr. 3, zum anderen die nach 16 h erreichten Eindringtiefen zwi-

schen 25 bei Glas Nr. 6 und weit über 100 μm bei Glas Nr. 2. Im übrigen müssen die Maxima von Druckspannung und Dicke der ionenausgetauschten Schicht nicht zusammenfallen. Charakteristisches Beispiel sind die eben genannten Gläser Nr. 3 und 4, bei denen eine etwa gleich dicke, ionenausgetauschte Schicht von 50 und 56 μm zu den extrem verschiedenen Druckspannungen führt. Unter Berücksichtigung sowohl der Druckspannung als auch der Eindringtiefe der K^+ -Ionen findet man die größte Festigkeitssteigerung bei Glas Nr. 2, die geringste bei den Gläsern Nr. 4 und 6. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen gestützt, bei denen die Stoßfestigkeit der vorgespannten Gläser mit Hilfe der Kugelfallprobe getestet wurde [9 und 10].

Vergleicht man in Tabelle 2 die an Dünnschliffen gemessenen Druckspannungen mit den refraktometrischen Spannungswerten, so stellt man fest, daß die Dünnschliffwerte durchweg geringer ausfallen als die am Abbe-Refraktometer erhaltenen. Die Ursache dürfte in dem Spannungsabbau zu suchen sein, den das vorgespannte Glas beim Zerschneiden in Dünnschliffe erfährt.

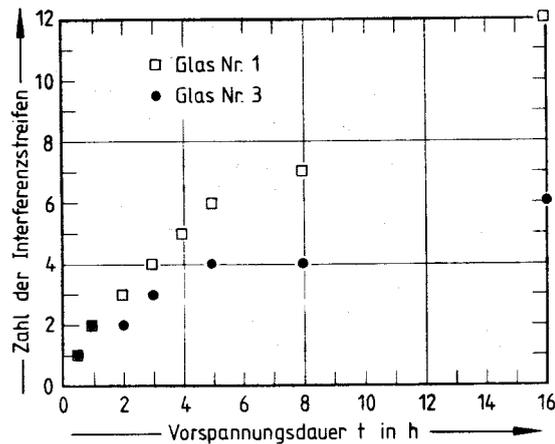


Bild 4. Zahl der beobachteten dunklen Interferenzen (\cong Eindringtiefe) in Abhängigkeit von der Vorspannungsdauer t für die Gläser Nr. 1 und 3.

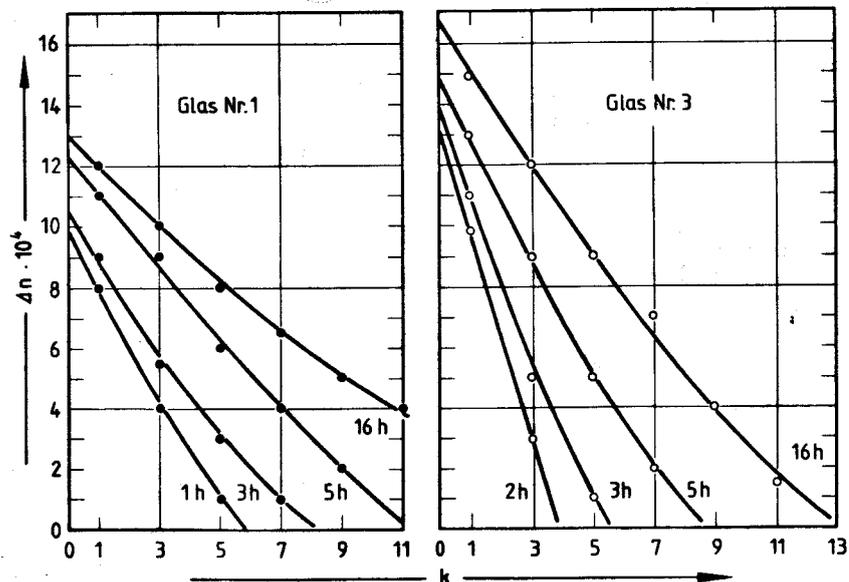


Bild 5. Spannungsdoppelbrechung Δn als Funktion der Eindringtiefe (\cong Druckspannungsprofil) für die Gläser Nr. 1 und 3 nach verschiedenen Ionenaustauschzeiten (in h).