

Наталія Василівна Жданюк

кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

E-mail: zhdanyuk.nataliya@lil.kpi.ua, ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3771-5045>

Scopus ID: 57201323575, ResearcherID: AAK-4541-2020

**ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦНОСТІ НАТРІЙ-КАЛЬЦІЙ-СИЛКАТНОГО СКЛА,
ЗМІЦНЕНОГО ІОНООБМІННИМ МЕТОДОМ**

У роботі досліджено вплив умов іонно-обмінного зміцнення натрій-кальцій-силікатного флоат-скла на його механічні властивості. Зміцнення проводили у розплаві KNO_3 за температур 350–475 °C протягом 0–6 годин. Визначено залежності приросту маси зразків від температури та часу витримки, що підтверджує дифузійний характер процесу. Механічні властивості оцінювали за показниками мікротвердості та міцності на згин. Встановлено, що обробка при 475 °C протягом 6 годин забезпечує підвищення міцності на згин приблизно у 2,5 раза та зростання мікротвердості на 10–12 % порівняно з необробленим склом.

Ключові слова: флоат-скло; іонно-обмінне зміцнення; міцність на вигин; мікротвердість, Air-Tip-поверхня.

Рис.: 9. Бібл.: 15.

Актуальність теми дослідження. Скло – це унікальний матеріал, який характеризується прозорістю, хімічною та термічною стійкістю, твердістю. Залежно від хімічного складу, умов синтезу, технології формування та додаткової механічної та фізико-хімічної обробки можна отримати скло спеціальними властивостями. Єдиним «слабким місцем» скла є його крихкість. У сучасних технологічних процесах застосовують додаткові методи обробки поверхні скла, що дозволяє суттєво підвищити його міцність. Тому вивчення процесів зміцнення скла та визначення оптимальних умов іонообмінної обробки скла є актуальним завданням.

Постановка проблеми. Механічна міцність скла визначається насамперед структурою матеріалу та наявністю дефектів. До структурних факторів відносяться: ступінь зв'язаності кремнекисневого каркасу, координаційний стан і валентність катіонів, ступінь поляризації іонів, компактність упакування іонів у структурі, а також хімічна і фізична однорідність скла. До факторів, що знижують міцність скла, обумовлену дефектами потрібно віднести стан поверхні та наявність тріщин та подряпин. Крім того, міцність скла також залежить від хімічного складу. Наприклад, міцність поверхні натрій-кальцій-силікатного скла й алюмосилікатного скла, відрізняються у 2-3 рази. Такі фактори, як розмір виробу, технологія виробництва, умови проведення випробувань (температура, вологість, швидкість та тривалість навантаження) та вид деформації теж суттєво впливають на його міцність.

При розробці технологічних процесів зміцнення поверхні листового флоат-скла неодмінно постає задача вибору оптимального температурного режиму та часу обробки зразків. А також прогнозування механічних властивостей скла.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Питанням зміцнення натрій-кальцій-силікатного скла присвячено достатня кількість наукових праць [1-12]. Зокрема, досліджено вплив дефектів поверхні скла на його міцність. Практична міцність стекол на згин не перевищує 1 % теоретично розрахованої міцності [1]. Саме статистичний характер міцності крихких матеріалів є основною причиною значного розкиду значень міцності навіть для зразків, виготовлених з однієї партії скла. Це пояснюється наявністю на поверхні та бокових краях мікротріщин (дефекти Гріффіта). Вони утворюються під час виробництва, транспортування, різання, шліфування та полірування. Тріщини є концентраторами напружень. При зовнішньому навантаженні на неї напруження може перевищити теоретичну міцність матеріалу, спричиняючи швидкому поширенню тріщини та руйнування зразка [2].

Підвищення міцності скла здійснюють шляхом загартування, іонного обміну, нанесення на поверхню шару скла з меншим коефіцієнтом теплового розширення, ніж

основне скло, кристалізації поверхневого шару та ін. Модифікація поверхні скла є ключовим напрямком для покращення його експлуатаційних характеристик та протидії деградації під впливом атмосферних чинників. Формування захисного шару на поверхні скла здатне підвищити його міцність та хімічну стійкість [3-5].

В основі іонно-обмінного методу зміцнення скла лежить процес обміну лужними іонами між скляною поверхнею і розплавом солі при температурах нижче температури трансформації скла (T_g). Для натрій-кальцій-силікатного скла суть методу зводиться до заміни іона меншого радіуса Na^+ (0,098 нм) у поверхневому шарі скла, початково присутнього у склі на більший іон K^+ (0,133 нм) із зовнішнього джерела [6]. Процес іонного обміну проходить реакції: $\{\text{Si-O}^-\text{Na}^+\} + \text{K}^+ \rightarrow \{\text{Si-O}^-\text{K}^+\} + \text{Na}^+$.

Коли більший іон знаходиться в поверхневому шарі, він викликає залишкові стискальні напруження на поверхні скла, які ущільнюють наявні дефекти та не дають розвиватися тріщинам (рис. 1).

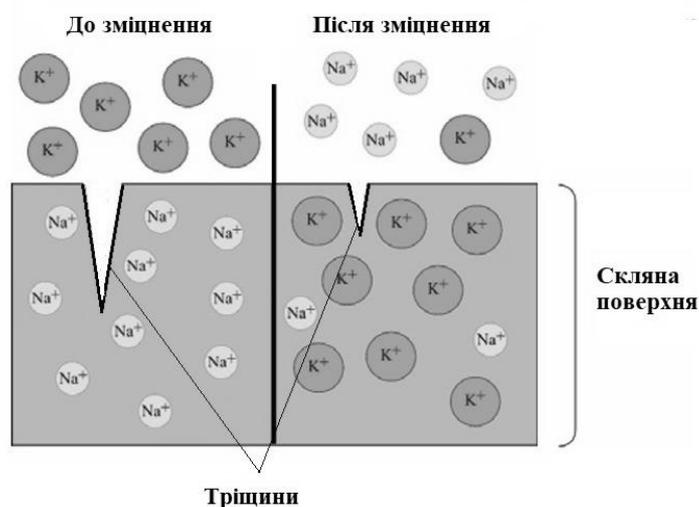


Рис. 1. Схема іонно-обмінної модифікації скла

Джерело: розроблено авторами.

Цей метод не викликає деформації виробу і забезпечує високу оптичну прозорість, що дозволяє його використовувати для зміцнення стекел спеціального призначення [7-9]. Оскільки іонний обмін є процесом, оснований на дифузії, він залежить від температури та часу, очевидно, що ці фактори будуть ключовими в розробці технології зміцнення. У роботі [10] вивчено процес іонного обміну та встановлено, що максимальні значення міцності отримано при 435 °С протягом 8 год. Міцності скла збільшилася в 4,4 раза порівняно з необробленим склом. Максимальне значення мікротвердості досягнуте при 435 °С протягом 12 годин на TiO_2 -поверхні та становила 8,25 ГПа, що на 18% більше порівняно з необробленим склом. Стійкість до розтріскування хімічно загартованих стекел показала зростання в діапазоні 410–1290 % та 241–1895 % для Ag_2O -поверхні та TiO_2 -поверхні, відповідно. СЕМ-ЕДС-аналіз підтвердив, що концентрація іонів калію на поверхні скла та глибина дифузії збільшуються з підвищенням температури та часу витримки.

У роботі [11] вивчено вплив попереднього очищення поверхні содово-кальцій-силікатного флоат-скла перед хімічним зміцненням, що дозволило підвищити поверхневу концентрацію іонів калію у порівнянні з неочищеними зразками. Оптимальними умовами на дво-вісний згин типу «кільце на кільце» визначено іонний обмін у ванні з розплавленим KNO_3 протягом 8 годин при температурі 450 °С з попереднім очищенням кислими розчинами.

У роботі [1] було досліджено іонообмінне зміцнення скла при температурах близьких до T_g . Доведено, що зразки, оброблені при 520 °С протягом короткого періоду 2 год,

показують кращі механічні властивості порівняно зі зразками, обробленими при 480 °С протягом довшого часу, але витравлення зразка протягом довшого часу призводить до зниження міцності, що пояснюється релаксацією напружень. Твердість скла, за Віккерсом, для зразка, обробленого при 480 °С протягом 60 годин, досягли міцності 8,0 ГПа, а для зразка обробленого при 520 °С протягом 2 годин мікротвердість зросла до 9,1 ГПа. Мікротвердість відпаленого скла дорівнювала 6,3 ГПа.

Ще одним способом визначення міцності скла є тріщиностійкість. У роботі [12] розглянуто тріщиностійкість зразків стекол та встановлено, що іонно-обмінне зміцнення скла за температур 400–450 °С та тривалості 12–24 год забезпечує активне дифузійне проникнення іонів калію в поверхню скла, формуючи глибший зміцнений шар, що сприяє підвищенню опору утворенню тріщин та зниженню швидкості їх розповсюдження.

У роботі [13] розглянуто новий перспективний підхід до іонного обміну, де застосовувалася технологія безперервного хімічного зміцнення, що передбачає розпилення розплаву KNO_3 на скло за температури близької до T_g . Такий метод зміцнення є більш придатним для безперервного виробництва. Автори стверджують, що найвищі стискуючі напруження та найбільш рівномірний розподіл іонів K^+ досягаються в діапазоні близькому до T_g . При температурах $T_g + 50$ °С напруження зменшуються через релаксаційні процеси, тоді як при $T_g - 50$ °С недостатня рухомість іонів калію обмежує глибину зміцнення. Оптимальним режимом для зміцнення склотари методом напилення є температура, що відповідає точці деформації, за якої забезпечується найкраще співвідношення між глибиною зміцнення, рівнем стискальних напружень та механічною стабільністю зразків. Враховуючи, що під час опилання скляних виробів використовується менша кількість солі порівняно з методом занурення, використання температури напилення близької до температури трансформації є цілком обґрунтованим [14; 15].

Дослідження підтверджують, що метод іонного обміну є ефективним для зміцнення виробів із листового скла тонких номіналів, виробів складної геометрії будь-яких розмірів, а також для зміцнення склокристалічних матеріалів. Також на сьогодні розробляються технології нанесення покриття на гарячому кінці методом розпилення розплаву солі KNO_3 .

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Проведений аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що питання вибору параметрів іонного обміну є важливим для розробки технологій зміцнення скла. У науковому розумінні процесів хімічного зміцнення скла методом іонного обміну усе ще залишаються певні відкриті питання та аномалії. Зокрема, процесів зміцнення скла з урахуванням його геометрії, залежності від температури та часу витримки, особливо за температур близьких до T_g . Тому дослідження процесів зміцнення скла іонообмінним методом, визначення оптимальних умов зміцнення скла є актуальною задачею.

Метою статті є дослідження впливу температури та часу обробки іонним обміном натрій-кальцій-силікатного скла у розплаві KNO_3 на його механічні властивості, зокрема, мікротвердість, міцність на згин та вивчення впливу міцності Air- та Tin-поверхонь вихідного скла та механічно обробленого скла.

Техніка та методи експериментальних досліджень. Матеріали та реактиви: Для досліджень використане комерційне листове флоат-g) та скло (Pilkington-Glass) у вигляді пластин розмірами: довжина ($60,0 \pm 1,0$) мм, ширина ($20,0 \pm 0,5$) мм, товщина ($3,0 \pm 0,1$) мм.

Для визначення хімічного аналізу скла використано рентгенофлуоресцентний спектрометр Bruker S4 Pioneer.

Теплове розширення зразка та температуру трансформації скла (T_g) визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі.

Перед іонно-обмінним зміцненням скла очищали розчинами плавикової та сульфатної кислот протягом 3 хвилин.

Для іонообмінного зміцнення скла використано KNO_3 (Sigma Aldrich), (чистота > 99 %), Зразки скла занурювали у 100 % розплавлену сольову ванну KNO_3 в електричній муфельній печі за температур (350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C та 475 °C) протягом 2, 4 та 6 годин.

Попереднє очищення скла відбувається травленням поверхні скла в сумішах плавикової та сірчаної кислот. Зразки скла оброблялися в суміші кислот 5,25н HF і 6н H_2SO_4 при температурі 25°C впродовж 2 хвилин.

Зразки скла попередньо нагрівали протягом 1 години при 300 °C, а потім поміщали в розплавлений розчин солі KNO_3 у контейнері з нержавіючої сталі. Після іонного обміну зразки поступово охолоджували, промивали та додатково очищали за допомогою ультразвуку.

Збільшення ваги зразків, очищених ультразвуком, до та після процесу іонного обміну вимірювали за допомогою цифрового вагового пристрою з точністю вимірювання 0,0001 г.

Статистичну обробку експериментальних даних по міцності при невеликому об'ємі вибірки ($n = 10-30$ зразків) звичайно обмежують визначенням середнього значення \bar{P} , дисперсії S^2 , середньоквадратичного відхилення S , коефіцієнта варіації V і довірчого інтервалу середньої міцності.

У роботі було вивчено показники міцності: міцність на згин, мікротвердість. Межа міцності при вигині $\sigma_{\text{виг}}$ розраховують за формулою:

$$\delta_{\text{зг}} = \frac{3PL}{2b\delta^2}, \text{ Па,}$$

де P – руйнівне навантаження, Н; L – відстань між опорами, м; b – ширина зразка, м; δ – товщина зразка, м.

Мікротвердість H та твердість за Віккерсом HV визначали шляхом вдавлення алмазної піраміди Віккерса при навантаженні на неї відповідно 50 та 100 г за 10 вимірами з використанням приладів ПМТ-3 та розраховували за формулою:

$$H, HV = \frac{1854 P}{a^2},$$

де a – напівдіагональ відбитка, мкм; P – навантаження на індентор, г.

Статистична теорія міцності дає можливість розрахувати найбільш ймовірне значення міцності зразка скла, що близько по своїй величині до середніх значень його технічної міцності. А також, визначити розкид експериментально знайдених величин міцності, що характеризує неоднорідність випробуваних зразків скла.

Розподіл ймовірностей безперервної випадкової величини описується функцією Гауса:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}.$$

Математичне очікування випадкової величини – a (середньоарифметичне значення) розраховували за формулою:

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Нормальний розподіл δ (середньоквадратичне відхилення) розраховувалася за формулою:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - a)^2},$$

де σ^2 – дисперсія; змінна x , для якої вираховується щільність ймовірності; a – математичне очікування.

Результати та обговорення.

Флоат-скло характеризується наявністю рівномірно поширених по всій поверхні напружень. $T_g = 535$ °C. Хімічний склад зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад зразків необробленого натрій-кальцій-силікатного скла, мас. %

SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
69,50	16,40	10,10	3,74	0,16	0,04	0,06

Джерело: розроблено авторами.

У процесі іонного обміну відбувається заміна на поверхні скла іонів Na⁺ на K⁺ з розплавом KNO₃. відбулося збільшення маси зразків за рахунок іонного обміну у розплавленій сольовій ванні. Дослідження підтверджують, що вага зразків збільшується із підвищенням температури та збільшенням часу обробки. Також згідно з [12] вимірювання збільшення ваги скла залежно від температури та часу забезпечує швидкий та корисний спосіб визначення постійного коефіцієнта взаємної дифузії. Принцип цього методу базується на зміні ваги у скляних зразках в результаті процесу іонного обміну, оскільки іонна вага калію (39,0983 од.) більша за атомну вагу натрію (22,9897 од.). Після іонного обміну загальну молярну кількість іонів, що надходять, можна розрахувати зі збільшення ваги у скляних зразках та кількості іонів, що надходять, на одиницю площі поверхні цього скла. Таким чином, можна відновити концентраційний профіль глибини, використовуючи значення середньомасового коефіцієнта дифузії та оцінити глибину шару іонного обміну.

Враховуючи, що товщина пластини – 3 мм, враховуємо той факт, що дифузія відбувається на двох поверхнях. Розрахунок збільшення маси зразка при іонному обміні проводили на 100 г скла. У склі відсоток оксиду Na₂O становить 16,29 %. Тоді у зразку скла масою 100 г вміст Na₂O – 16,29 г. Маса решти компонентів у склі – 83,71 г. Молекулярна маса Na₂O – 62. Молекулярна маса K₂O – 94. При еквівалентному заміщенні Na₂O на K₂O маса збільшиться на 24,65 г. Зразок матиме масу 83,71 + 24,65 = 108,36 г. Повне заміщення Na⁺ на K⁺ у склі призведе до збільшення маси:

$$\Delta m = \frac{108,36 - 100}{100} = 0,0836, \text{ або на } 8,36 \%$$

Приріст маси зразків як функцію температури та часу наведено на рис. 3. Маса зразків скла поступово збільшувалася зі збільшенням температури процесу (рис. 3, а) та часу (рис. 3, б).

Загальне збільшення температури іонного обміну на 25 °С приводить до збільшення приросту близько 0,015-0,076 мг. Швидкість приросту маси зростає за температури вище та 475 °С.

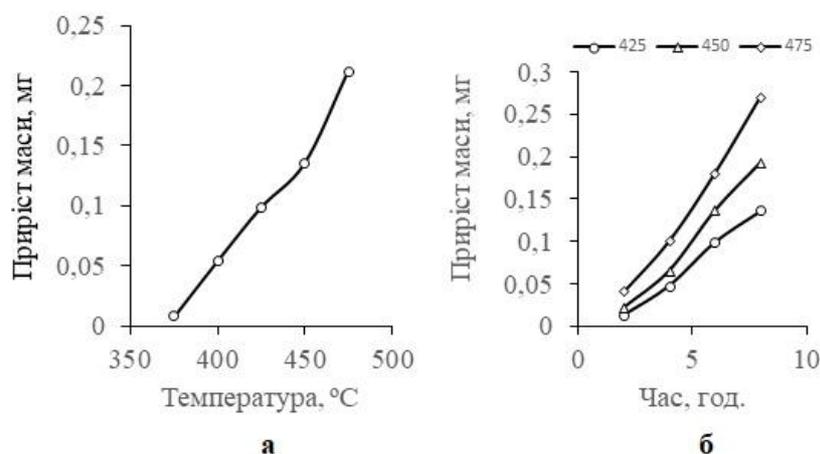


Рис. 3. Збільшення маси зразків скла залежно від температури (а) та часу (б)

Джерело: розроблено авторами.

Результати розрахунку товщини маси модифікованого шару представлено на рис. 4. При цьому нехтуємо дифузією іонів калію через торцеві поверхні, оскільки їх площа незначно мала проти площі поверхні пластин у плані.

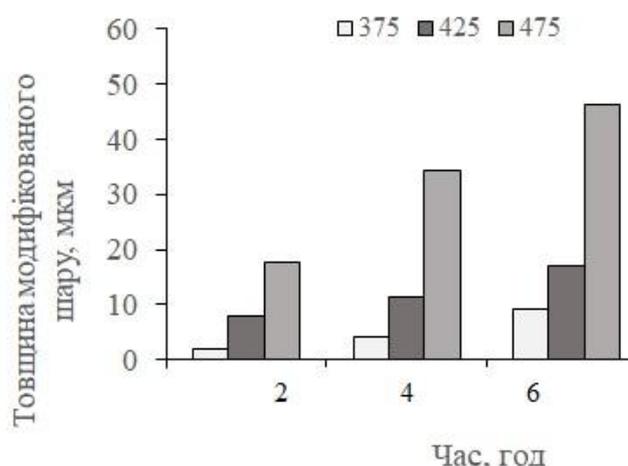


Рис. 4. Розрахована товщина модифікованого шару

Джерело: розроблено авторами.

Було проведено дослідження міцності скла. Руйнування скла може бути викликане достатніми зовнішніми силами, такими як удари, термічне навантаження, або статична втома (корозія під напругою), особливо при наявності поверхневих дефектів (подряпин), що діють як концентратори напружень (дефекти Гріффіта).

Дослідження показали, що міцність флоат-скла відрізняється для сторін, які під час виробництва контактували з газовим середовищем (Air-поверхня) та сторона, що контактувала з розплавленим оловом (Tin-поверхня). Візуально ці сторони ідентифікувати неможливо. Для визначення сторони, що контактували з поверхнею олова, ми використали вимірювальний пристрій Bohle TinCheck BO5164615 (Німеччина), що дозволяє визначити сторону, що контактували з поверхнею олова (Рис. 5).



Рис. 5. Вимірювальний пристрій Bohle TinCheck

Джерело: розроблено авторами.

Мікротвердість вихідного флоат-скла з Air-поверхні та Tin-поверхні було проведено при навантаженнях 50, 75 та 100 г. Результати наведені на рис. 6.

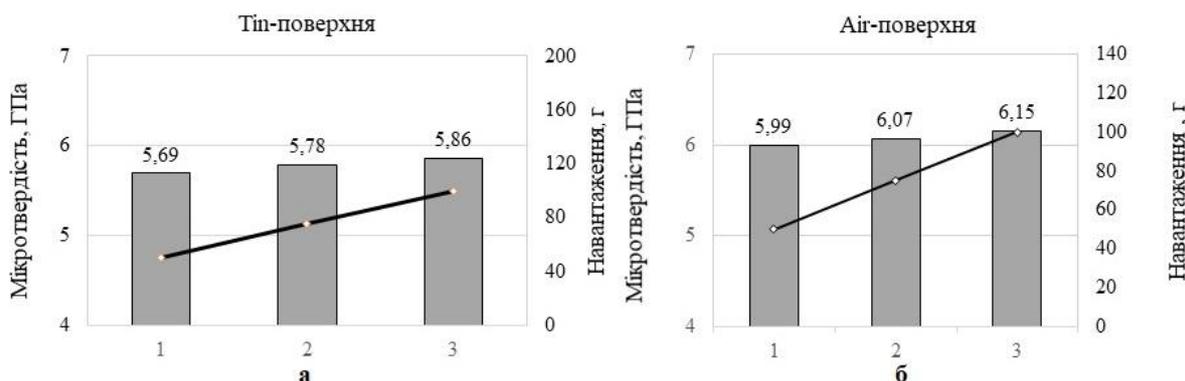


Рис. 6. Мікротвердість флоат-скла:
 а – Tin-поверхня; б – Air-поверхня

Джерело: розроблено авторами.

Мікротвердість флоат-скла з боку “газової” сторони. Побічно, про більшу міцність газової сторони свідчить випробування на мікротвердість. Середня мікротвердість для флоат-сторони – 5,75 ГПа, газової сторони – 6,17 ГПа. Зниження міцності Tin-поверхні пояснюється дифузією іонів стануму з розплавленої ванни у поверхневий шар скла. Це призводить до утворення шару оксидів олова та іонів олова у скляній матриці. Це змінює хімічний склад і мікроструктуру тонкого поверхневого шару скла (глибиною 10–50 мкм). В результаті чого Tin-сторона має нижчу хімічну стійкість і вищу схильність до поверхневих дефектів, що призводить до зниження міцності.

Результати досліджень міцності зразків скла на згин з Air-сторони та Tin-сторони. наведені на рис. 7. Середньостатистичне значення для газової сторони – 158 МПа, з флоат-сторони – 55 МПа. Розкрій скла для виготовлення наданих зразків виконувався саме з боку флоат-сторони, що ще більше послабило її міцність. Це пояснюється тим фактом, що різець залишає численні мікрodefекти на торцевих поверхнях, що знижують міцність зразка.

На отриманих зразках нанесли фаску на торцеві поверхні. Після механічної обробки (нанесення фаски на бокові поверхні) зразків показники міцності на вигин для обох сторін зразка були в межах 65÷70 МПа.

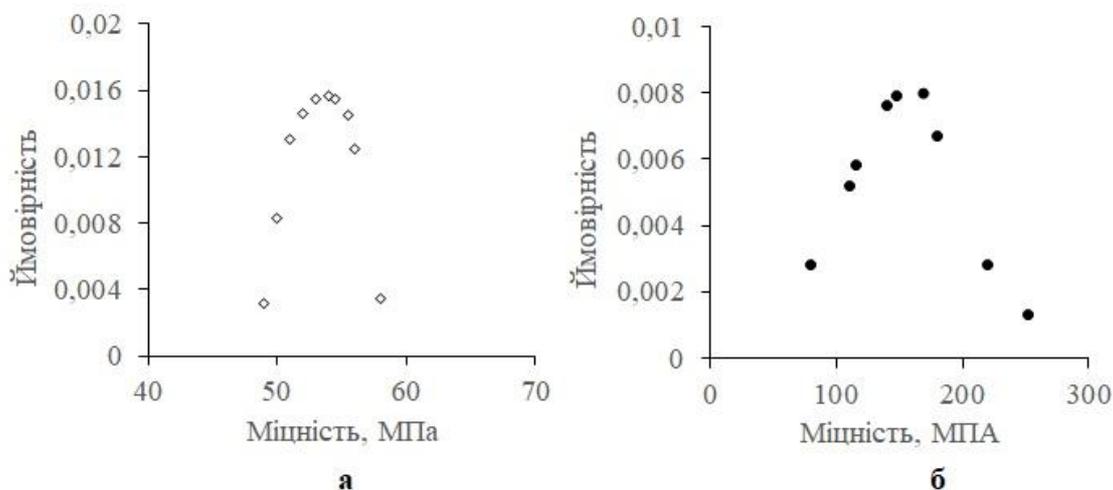


Рис. 7. Розподіл (за Гаусом) показників міцності на вигин вихідного флоат-скла:
 а – розтяг з боку Tin-поверхні; б – розтяг з боку Air-поверхні

Джерело: розроблено авторами.

Були проведені пакетні експериментальні дослідження умов іонного обміну для визначення впливу температури та часу обробки на міцність зразків скла. Дослідження мікротвердості зразків скла показали її зростання зі збільшенням часу іонного та підвищенням температури. За температури 475 °С спостерігалось зменшення приросту мікротвердості (рис. 8). Зниження міцності пояснюється поведінкою релаксації напружень стиску у поверхневих шарах скла.

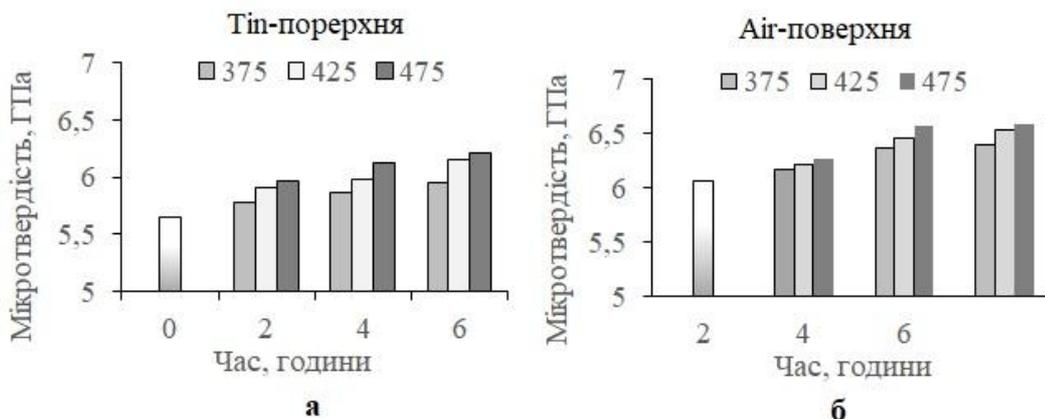


Рис. 8. Вплив температури та часу обробки зразків скла на мікротвердість скла: а – з боку Тіл-поверхні; б – з боку Аіг-поверхні

Джерело: розроблено авторами.

Дослідження міцності на згин приведені на рис. 9. Отримані результати показали, що міцність на вигин зростала із збільшенням температури в діапазоні 350–450 °С та збільшенням часу іонного обміну. Зниження приросту міцності на згин зменшилося при температурі 475 °С при іонному обміні протягом 6 годин, у порівнянні з зразком обробленим протягом 6 годин за температури 450 °С. Цей результат можна пояснити початком релаксації напружень за даних умов.

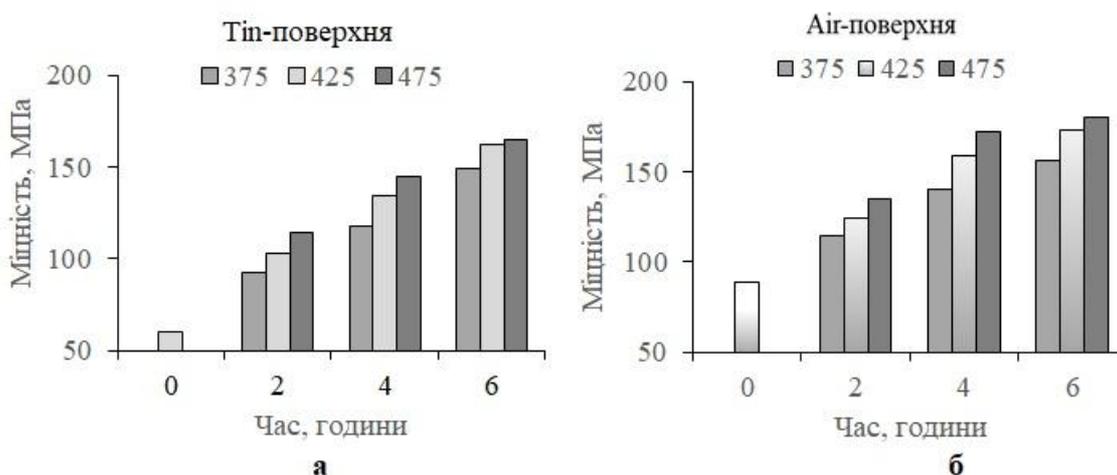


Рис. 9. Вплив температури та часу обробки зразків скла на міцність на згин: а – розтяг з боку Тіл-поверхні; б – розтяг з боку Аіг-поверхні

Джерело: розроблено авторами.

Таким чином, підвищення міцності досліджуваних зразків можна пояснити кращим заповненням поверхневих дефектів у склі шляхом іонного обміну та утворенням стискальних напружень у поверхневому шарі. Таке підвищення міцності відслідковується при збільшенні температури та збільшення часу іонного обміну. Іонний обмін на поверхні

скла за температур близьких до T_g та збільшення часу іонного обміну може призвести до релаксації напружень і, таким чином, зменшує стискальні напруження у поверхневому шарі скла. Таке явище ми спостерігаємо для зразків оброблених за температури 475 °C протягом 6 годин для скляних пластин товщиною 2 мм.

Висновки. Проведені дослідження показали, що підвищення міцності флоат-скла скла на вигин та мікротвердість відбувалися завдяки зменшенню кількості поверхневих дефектів, результатом якого стало формування стискальних напружень у поверхневому шарі скла. Глибина модифікованого шару зростає з підвищенням температури та часу обробки й може сягати десятки мкм при іонному обміні за температури 450 °C протягом 6 годин. Досліджено вплив температури та часу обробки іонним обміном натрій-кальцій-силікатного скла у розплаві KNO_3 на його механічні властивості (мікротвердість, міцність на згин) та вивчено вплив міцності Ag - та Ti -поверхонь вихідного та модифікованого інно-обмінним методом скла. Встановлено, що загальна тенденція зростання міцності спостерігається як на Ag -поверхні, так і на Ti -поверхні. Отримані результати підтвердили, що для зразків модифікованих при температурі 475 °C протягом 6 годин отримали найвищі показники міцності на згин та мікротвердості, 180 МПа та 6,58 ГПа відповідно. Також, для цих умов спостерігаємо зменшення приросту міцності на вигин та мікротвердості, що свідчить про початок релаксації напружень стиску в поверхневому шарі скла.

Заява про використання генеративного ШІ та технологій на основі ШІ в процесі написання тексту статті.

Під час написання цього матеріалу автори не використовували генеративного ШІ та технологій на основі ШІ в процесі написання тексту статті.

Список використаних джерел

1. Pisano, G., & Carfagni, G. R. (2017). A micromechanical derivation of the macroscopic strength statistics for pristine or corroded/abraded float glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(13), 4197–4206. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.046>.
2. Долгов, О. М. (2019). *Механіка руйнування*. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка».
3. Koike, A., Akiba, S., Sakagami, T., Hayashi, K., & Ito, S. (2012). Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(24), 3438–3444. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.020>.
4. Li, X., Jiang, L., Wang, Y., Mohagheghian, I., Dear, J. P., Li, L., & Yan, Y. (2017). Correlation between K^+ - Na^+ diffusion coefficient and flexural strength of chemically tempered aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.011>
5. Shcherban, V., Zhdanyuk, N., & Plemyanikov, M. (2020). Study of the dynamics of stress formation in glass during a thermal hardening. *Technology Audit and Production Reserves*, 6(1(56)), 45–48. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2020.220535>.
6. Gavalda-Diaz, O., Saiz, E., Chevalier, J., & Bouville, F. (2025). Toughening of ceramics and ceramic composites through microstructure engineering: A review. *International Materials Reviews*, 70(1), 3–30. <https://doi.org/10.1177/09506608241308337>.
7. Karlsson, K. S. R., & Wondraczek, L. (2021). Strengthening of oxide glasses. In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture* 1, 391–404.
8. Karlsson, S., Jonson, B., & Stalhandske, C. (2010). The technology of chemical glass strengthening – A review. *European Journal of Glass Science and Technology A*, 51(2), 41–54.
9. Xu, G., Zhang, J., He, H., Dong, J., Liu, J., Wang, F., ... Chen, J. (2025). The effect of ion exchange on the properties of MgO - Al_2O_3 - SiO_2 transparent glass-ceramics. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.057>.
10. Güzel, A. S., Sarıgüzel, M., Özdemir Yanık, M. C., Günay, E., Usta, M., & Öztürk, Y. (2019). *Enhancing mechanical endurance of chemical-tempered thin soda-lime silicate float glass by ion exchange*. *Journal of the Australian Ceramic Society*, Published online. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00375-x>.

11. Sglavo, V. M., Quaranta, A., Allodi, V., & Mariotto, G. (2014). Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO_3 salt baths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.026>.
12. Gy, R. (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.029>.
13. Min, K. W., Choi, J. H., Jung, Y., Byun, Y. M., Im, W. B., & Kim, H.-J. (2023). Weibull reliability and mechanical properties of chemical strengthening lightweight glass containers using spray coating. *Processes*, 11(1), 15. <https://doi.org/10.3390/pr11010015>.
14. 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 $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ slurry. *Materials Chemistry and Physics*, 259, 123942. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123942>.
15. Lee, J. E., Im, H. T., Kim, H. S., Kim, S. W., Kim, J. H., Ryu, B. K., & Hwang, J. (2020). Effect of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle size in a slurry on the physical properties of chemically strengthened thin glass prepared by the spray method. *ACS Omega*, 5(41), 26667–26672. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03518>.

References

1. Pisano, G., & Carfagni, G. R. (2017). A micromechanical derivation of the macroscopic strength statistics for pristine or corroded/abraded float glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(13), 4197–4206. [doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.046](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.046)
2. Dolhov, O. M. (2019). *Mekhanika ruinvannia [Mechanics of destruction]*. NTU «Dniprovska politehnika» – Dnipro: Dnipro Polytechnic National Technical University.
3. Koike, A., Akiba, S., Sakagami, T., Hayashi, K., & Ito, S. (2012). Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(24), 3438–3444. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.020>.
4. Li, X., Jiang, L., Wang, Y., Mohagheghian, I., Dear, J. P., Li, L., & Yan, Y. (2017). Correlation between $\text{K}^+\text{-Na}^+$ diffusion coefficient and flexural strength of chemically tempered aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.011>
5. Shcherban, V., Zhdanyuk, N., & Plemnyannikov, M. (2020). Study of the dynamics of stress formation in glass during a thermal hardening. *Technology Audit and Production Reserves*, 6(1(56)), 45–48. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2020.220535>.
6. Gavalda-Diaz, O., Saiz, E., Chevalier, J., & Bouville, F. (2025). Toughening of ceramics and ceramic composites through microstructure engineering: A review. *International Materials Reviews*, 70(1), 3–30. <https://doi.org/10.1177/09506608241308337>.
7. Karlsson, K. S. R., & Wondraczek, L. (2021). Strengthening of oxide glasses. In *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture* 1, 391–404.
8. Karlsson, S., Jonson, B., & Stalhandske, C. (2010). The technology of chemical glass strengthening – A review. *European Journal of Glass Science and Technology A*, 51(2), 41–54.
9. Xu, G., Zhang, J., He, H., Dong, J., Liu, J., Wang, F., ... Chen, J. (2025). The effect of ion exchange on the properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ transparent glass-ceramics. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.057>.
10. Güzel, A. S., Sarıgüzel, M., Özdemir Yanık, M. C., Günay, E., Usta, M., & Öztürk, Y. (2019). *Enhancing mechanical endurance of chemical-tempered thin soda-lime silicate float glass by ion exchange*. *Journal of the Australian Ceramic Society*, Published online. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00375-x>.
11. Sglavo, V. M., Quaranta, A., Allodi, V., & Mariotto, G. (2014). Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO_3 salt baths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.026>.
12. Gy, R. (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.029>.
13. Min, K. W., Choi, J. H., Jung, Y., Byun, Y. M., Im, W. B., & Kim, H.-J. (2023). Weibull reliability and mechanical properties of chemical strengthening lightweight glass containers using spray coating. *Processes*, 11(1), 15. <https://doi.org/10.3390/pr11010015>.

14. 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 $\text{KNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ slurry. *Materials Chemistry and Physics*, 259, 123942. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123942>.

15. Lee, J. E., Im, H. T., Kim, H. S., Kim, S. W., Kim, J. H., Ryu, B. K., & Hwang, J. (2020). Effect of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle size in a slurry on the physical properties of chemically strengthened thin glass prepared by the spray method. *ACS Omega*, 5(41), 26667–26672. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03518>.

Дата першого надходження статті до видання: 26.11.2025
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 09.12.2025

УДК 666.1.056:539.233

Nataliia Zhdaniuk

PhD in Technical Sciences, Docent, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" (Kyiv, Ukraine)

E-mail: zhdanyuk.nataliya@ill.kpi.ua. ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3771-5045>

Scopus ID: [57201323575](https://scopus.org/authorid/57201323575). ResearcherID: [AAK-4541-2020](https://pubs.acs.org/author/AAK-4541-2020)

RESEARCH ON THE STRENGTH OF SODIUM-CALCIUM-SILICATE GLASS STRENGTHENED BY ION-EXCHANGE METHOD

This study examines the influence of ion-exchange strengthening parameters on the mechanical properties of soda–lime–silicate float glass. Chemical strengthening was performed in molten KNO_3 at 350–475 °C for up to 6 hours.

During ion exchange, larger K^+ ions replace smaller Na^+ ions in the surface layer, generating compressive stresses that reduce the impact of surface flaws and improve the mechanical performance of the glass. The mass gain of samples, measured as a function of temperature and treatment duration, confirmed the diffusion-controlled nature of the process and enabled estimation of the modified surface layer depth. The depth of the modified layer increases with increasing temperature and treatment time and can reach tens of microns when ion-exchanged at 450 °C for 6 hours.

Mechanical properties were evaluated using microhardness and flexural strength tests, with statistical analysis based on the Gaussian distribution. The results show that treatment at 475 °C for 6 hours increases flexural strength by approximately 2.5 times and microhardness by 10–12 % relative to untreated glass. Additionally, under these conditions, a decrease in the rates of further flexural strength and microhardness improvement was observed, indicating the onset of compressive stress relaxation in the surface layer of the glass.

Differences between the Air and Tin surfaces of float glass were also identified, with the Air side demonstrating higher initial microhardness and strength. Additional mechanical edge processing reduced variability and aligned the strength values of both surfaces.

The findings confirm the effectiveness of ion-exchange strengthening and provide guidance for optimizing temperature and duration parameters to improve the durability and performance of float glass.

Keywords: float glass; ion-exchange strengthening; flexural strength; microhardness; Air/Tin surface.

Fig.: 9. References: 15.