

УДК 539.67:621.315.592

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Б.С. Лунин, С.Н. Торбин

(кафедра физической химии)

Приведены результаты электронно-микроскопического исследования поверхности резонаторов, изготовленных из кварцевого стекла с высоким и низким уровнем внутренних напряжений. Показано, что при наличии таких напряжений при термообработке параллельно идут два процесса – релаксация напряжений и рост поверхностных трещин глубиной до ~0,5 мм. Рост поверхностных дефектов приводит к ухудшению оптических, механических и акустических характеристик кварцевого стекла.

Кварцевое стекло широко применяется в современной технике в качестве материала как оптических систем, так и высокочастотных механических резонаторов. Для улучшения однородности и снятия внутренних напряжений в кварцевом стекле, которые могут возникнуть как в процессе стеклования [1], так и при механической обработке, изготовленные из него детали (или их заготовки) подвергаются термообработке. Исследованию особенностей этого процесса был посвящен ряд работ [2–9], позволяющих рационально выбрать режим термообработки для разных типов кварцевых стекол.

Однако термообработка силикатных стекол кроме снятия внутренних напряжений может приводить и к их разрушению за счет термофлуктуационных разрывов химических связей в местах перенапряжений (в вершинах микротрещин, слабых местах структуры) [10]. Согласно современным представлениям о природе прочности твердых тел, основная доля работы при разрушении выполняется за счет запаса тепловой энергии тела, а не за счет внешней силы, определяющей лишь направленность процессов разрушения. Растягивающие напряжения σ в твердом теле уменьшают энергию активации разрыва связи U_0 [11]:

$$\tilde{U}_0 = U_0 - \gamma\sigma, \quad (1)$$

где γ – характерный для данного материала коэффициент.

За счет этого константа скорости разрыва напряженных связей резко возрастает, делая этот процесс значимым даже при сравнительно невысокой температуре.

По существу, при отжиге протекают два параллельных процесса: снятие напряжений и разрушение.

Если напряжение не слишком велико, то скорость релаксации напряжений оказывается гораздо выше скорости разрыва связей и разрушения не происходит, но если напряжение в стекле значительно, то соотношение скоростей этих процессов существенно меняется. Образование подобных перенапряженных зон наиболее вероятно вблизи поверхности, это связано с дополнительным увеличением внутренних напряжений за счет механической обработки, поверхностных субмикротрещин и взаимодействия поверхности с атмосферой. Так, в работе [8] при изучении волокон из кварцевого стекла обнаружено резкое снижение их прочности после отжига в течение 30...45 мин при температуре 200...800°C, а также при воздействии влажной газовой среды. Авторы объяснили наблюдаемое снижение прочности прилипанием посторонних частиц к поверхности стекла в процессе нагрева, однако более вероятной причиной является наличие напряжения в приповерхностном слое, приводящее к формированию субмикротрещин. Это подтверждается результатами работы [7], где также наблюдалось резкое снижение прочности кварцевых волокон после термообработки. Видимо, термообработка кварцевых волокон вызывает их разупрочнение в результате образования поверхностных микротрещин. Было также установлено, что травление поверхности термообработанных волокон в плавиковой кислоте повышает их прочность почти до прежнего уровня. Возникновение трещиноватого поверхностного слоя неизбежно ведет к увеличению внутреннего трения. Этот эффект был продемонстрирован в работе [12] при исследовании влияния термообработки на добротность полированного цилиндрического резонатора. Было показано, что в ходе термообработки происходит уменьшение внут-

ренных напряжений в кварцевом стекле и увеличение добротности, но одновременно идет разрушение поверхностного слоя и рост микротрещин, что, наоборот, снижает добротность. Когда с поверхности резонатора путем полирования был удален слой толщиной 0,5 мм, добротность резонатора резко возросла.

Данная работа посвящена электронно-микроскопическому исследованию поверхности кварцевого стекла, подвергавшегося термообработке, а также оценке глубины поверхностных нарушений.

Отбор образцов для электронно-микроскопического исследования был проведен с помощью отжига нескольких полусферических резонаторов из кварцевого стекла КУ-1 (рис. 1). Конструкция и методика измерения параметров таких резонаторов описаны в работе [13]. Хорошо видно, что добротность резонаторов 1 и 2 (их можно отнести к типу А) возрастала с каждым циклом отжига, что объясняется уменьшением внутренних напряжений. Добротность других резонаторов (типа Б) проходит через максимум и затем снижается, что связано, очевидно, с ростом поверхностных дефектов. Для электронно-микроскопического исследования были отобраны фрагменты оболочки резонаторов типа А и Б.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности этих фрагментов после двух циклов отжига (по 5 ч при 920°C). Различие в состоянии поверхностей очевидно. Ячеистая структура поверхности резонатора типа А имеет вид, типичный для травленной поверхности силикатных стекол и связана с их структурой [14, 15]. В результате отжига этого фрагмента не было сформировано заметных поверхностных дефектов. Напро-

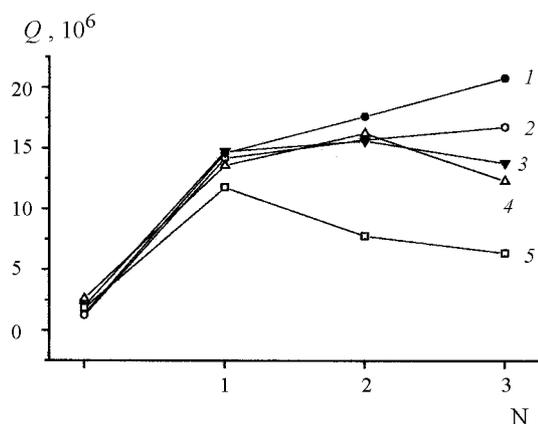


Рис. 1. Зависимость добротности резонаторов от числа циклов отжига (температура отжига 900°C, время 8 ч)

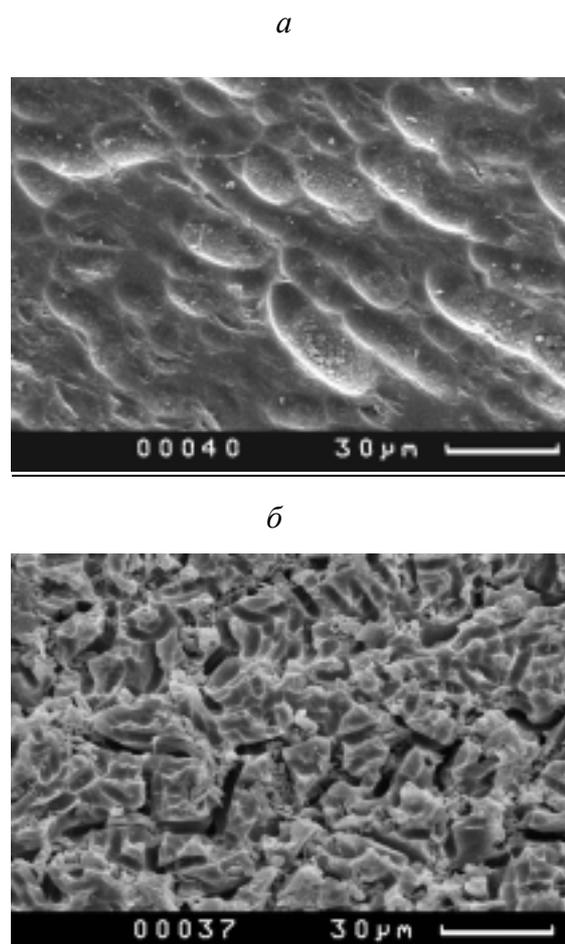


Рис. 2. Фрагменты шлифованной поверхности резонаторов типа А (а) и Б (б), изготовленных из кварцевого стекла КУ-1 после двух циклов отжига (температура отжига 920°C, время 5 ч)

тив, поверхность резонатора типа Б после отжига приобрела ярко выраженный трещиноватый характер. Возрастание внутреннего трения связано при этом с механически инициированным ростом микротрещин при колебаниях [16] и рассеянием на них энергии колебаний [17] в увеличенном по объему трещиноватом слое. Очевидно, что резонатор типа Б был изготовлен из стекла с большим внутренним напряжением. При механической обработке такого стекла на поверхности возникают субмикротрещины, их концентрация и глубина зависят от уровня напряжения в заготовке, инструмента, режима резания и т.п. Поэтому кинетика роста добротности схожа для всех резонаторов (рис. 1), а кинетика ее ухудшения, связанная со скоростью поверхностного дефектообразования, различна. С учетом этих обстоятельств целесообразно проводить отжиг не готового резонатора, а его заготовки, чтобы иметь возможность удалить трещиноватый слой, если он образуется при термообработке. Необходимо отме-

тить, что на рост поверхностных трещин сильное влияние оказывает присутствие паров воды в атмосфере при отжиге. Термообработка при достаточно высоких температурах (600...1200°C) во влажной атмосфере приводит к гидролитическому разрыву силоксановых мостиковых связей в поверхностном слое толщиной 30...120 мкм по механизму (2) [18].



Константа скорости этой реакции сильно возрастает, если силоксановая мостиковая связь напряжена [19]. Это объясняет наблюдаемую в ряде исследований зависимость прочности кварцевого стекла от присутствия паров воды в атмосфере при отжиге [7, 8].

Глубина трещин может быть оценена по изменению концентрации гидроксильных групп в кварцевом стекле КУ-1 при отжиге. Обычно диффузия воды из кварцевого стекла при температурах 800–900°C идет достаточно медленно, и в течение ~20-часового отжига снижение концентрации ОН-групп в тонкой пластинке составляет несколько процентов [12]. На рис. 3 приведена зависимость концентрации ОН-групп по сечению пластинки из кварцевого стекла КУ-1, исследованной в работе [12], после 18-часовой термообработки при температуре 800 и 900°C. Расчет проводили по формуле [20]:

$$\frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{h}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии гидроксильных групп в кварцевом стекле; t – время отжига; h – толщина пластинки; $[\text{OH}]_0$ – начальная концентрация гидроксильных групп. Расстояние x отсчитывается от центра пластинки.

Из рис. 3 видно, что процесс дегидроксилирования идет на глубину до ~0,2 мм, что приводит к появлению структурных изменений в этой зоне, которые приводят к появлению внутренних напряжений [9].

Рост трещин резко увеличивает коэффициент диффузии. Снижение концентрации структурной воды можно оценить не только по данным ИК-спектроскопии, но и по изменению резонансной частоты резонатора, которая возрастает по мере снижения плотности стекла. На рис. 4 показана зависимость резонансной частоты полусферического резонатора от числа циклов термообработки. Спектральный анализ фрагментов оболочки этого резонатора, проведенный

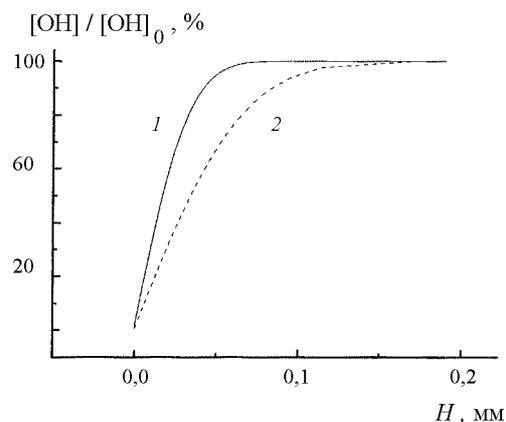


Рис. 3. Изменение концентрации гидроксильных групп в глубь пластинки кварцевого стекла КУ-1 при 18-часовом отжиге при температуре 800°C (1) и 900°C (2)

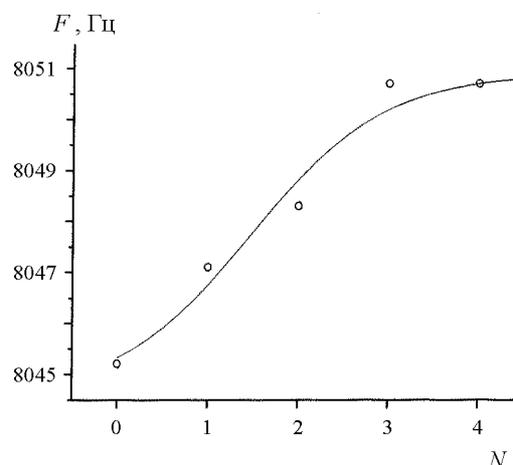


Рис. 4. Зависимость резонансной частоты полусферического резонатора от числа циклов термообработки

после последнего цикла термообработки, показал полное отсутствие гидроксильных групп. Толщина стенки данного резонатора составляла 1,25 мм, поэтому можно сделать вывод, что трещиноватый слой распространяется в глубину по крайней мере на ~0,5 мм.

Таким образом, термообработка деталей, изготовленных из кварцевого стекла с высоким внутренним напряжением, приводит к образованию глубокого (~0,5 мм) трещиноватого слоя. Термообработка деталей, изготовленных из кварцевого стекла с высоким содержанием гидроксильных групп приводит к дегидроксилированию приповерхностных слоев и к росту в них внутренних напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуб Э.И. // Физика и химия стекла. 1990. **16**. № 3. С. 450.
2. Isard J. O., Douglas R. W. // J. Soc. Glass Techn. 1955. **36**. N 187. P. 61.
3. Isard J. O., Douglas R. W. // J. Soc. Glass Techn. 1955. **36**. N 87. P. 83.
4. Лeko B. K., Мещерякова E. B. // Физика и химия стекла. 1976. **2**. № 4. С. 311.
5. Дoладугина B. C., Каленов A. A. // Оптический журн. 1998. **65**. С. 70.
6. Agarwal A., Tomozawa M. // J. Non-Crystalline Solids. 1997. **209**. N 3. P. 264.
7. Асламова M. C., Шелобский B. И., Хазанов B. E., Герасимова Л. Г. // Сб. Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол / Под ред. Г. М. Бартенева. М., 1972. С. 31.
8. Proctor B. A., Whitney I., Johnson J. W. // Proc. Royal Soc. Ser. A. Mathematical and physical sciences. 1967. **297**. N 1451. P. 534.
9. Primak W. // Phys. Chem. Glasses. 1983. **24**. N 1. P. 8.
10. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986.
11. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.
12. Луин Б. С., Торбин С. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. № 2. С. 108.
13. Луин Б. С., Торбин С. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. № 2. С. 93.
14. Тотеш А. С. // Тр. Ленинградского технологического института им. Ленсовета. 1952. № 24. С. 70.
15. Козлова М. А., Шконда П. А. // Физика и химия стекла. 1987. **13**. № 2. С. 247.
16. Даринский Б. М., Измайлов Н. В., Логинов В. А., Митрохин В. И., Ярославцев И. П. // Физика твердого тела. 1987. **29**. № 12. С. 3529.
17. Visscher W. M. // J. Appl. Phys. 1984. **56**. N 3. P. 713.
18. Бернштейн В. А., Никитин В. В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. **10**. № 2. С. 316.
19. Michalskie T. A., Bunker B. C. // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. **76**. N 10. P. 2613.
20. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford, 1975. P. 47.

Поступила в редакцию 23.12.04

FORMATION OF SILICA GLASS SURFACE DEFECTS UNDER HEAT TREATMENT

B.S. Lunin, S.N. Torbin

(Division of Physical Chemistry)

Some results of electronic microscope research of the surface of the resonators made from high and small internal stress silica glass are given. They show if there is internal stress in silica glass then the heat treatment leads to both decrease the stress and fast grow surface cracks with depth up to 0.5 mm. The grown of the surface defects leads to worsen optic and mechanical characteristics of the silica glass and to internal friction in the surface layer.