

УДК 539.67:621.315.592

РЕЛАКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА КУ-1 ПРИ ОТЖИГЕ**Б.С. Лунин, А.Н. Харланов***(кафедра физической химии; e-mail: lbs@kge.msu.ru)*

Исследован процесс релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 при отжиге в диапазоне температур 825–980°C, определена энергия активации релаксационного процесса. Предложено выражение для расчета постоянной времени релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1: $\tau = 2 \cdot 10^{-15} \exp(85800/RT)$, [ч].

Ключевые слова: *кварцевое стекло, отжиг, релаксация структуры стекла.*

Кварцевое стекло в качестве конструкционного материала широко используется не только в оптической промышленности, но и при производстве высокодобротных механических резонаторов. Для достижения малых диссипативных потерь в кварцевом стекле необходимо уменьшить в нем внутреннее напряжение, что обычно достигается путем высокотемпературного отжига. Протекающие при этом структурные релаксационные процессы были предметом исследования немногочисленных работ, наиболее подробно релаксация структуры безводного кварцевого стекла исследована в [1]. Авторы этой работы отслеживали спектральным методом процесс установления фиктивной температуры стекла в диапазоне температур отжига 1000–1300°C, определяли температурную зависимость постоянной времени релаксации структуры безводного кварцевого стекла и показали различие в кинетике релаксационных процессов, протекающих в объеме и в приповерхностном слое. С практической точки зрения для изготовления высокодобротных механических резонаторов наибольший интерес представляет кварцевое стекло типа III, характеризующееся малым уровнем диссипативных потерь и относительно дешевой. Особенностью этого типа кварцевого стекла является достаточно высокая концентрация гидроксильных групп (~1300 ppm), связанная с технологией его производства, и низкая концентрация других примесей (единицы ppm). Массовое производство такого кварцевого стекла организовано в ряде стран под различными торговыми марками: КУ-1 (Россия), Corning 7940 (США), Suprasil 1,2,3 (Германия), Tetrasil (Франция) и др. При выборе теплового режима отжига деталей из кварцевого стекла этого

типа следует учитывать, что из-за значительной концентрации гидроксильных групп его структура менее прочная и тепловые деформации начинаются при более низких температурах.

Цель данной работы состояла в определении температурной зависимости постоянной времени релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 (тип III) в диапазоне температур отжига 825–980°C.

Для экспериментов использовали пластины кварцевого стекла КУ-1 толщиной 1,7 мм и диаметром 10 мм. Концентрацию гидроксильных групп ([ОН]) в образцах определяли спектральным методом по поглощению в ИК-области 3670 см⁻¹, она составляла 0,15 моль·л⁻¹. Структурные изменения в кварцевом стекле отслеживали спектральным методом, предложенным в работе [2]. Этот метод основан на зависимости положения полосы 2260 см⁻¹ в ИК-спектре поглощения кварцевого стекла от фиктивной температуры. При длительном отжиге значение фиктивной температуры стекла приближается к температуре отжига, соответственно имеет место сдвиг максимума полосы 2260 см⁻¹, что позволяет определить кинетические параметры релаксационного процесса. На рис. 1 в качестве примера показано изменение положения максимума пика 2260 см⁻¹ в ИК-спектре поглощения кварцевого стекла КУ-1 в ходе отжига при температуре 890°C. Образец отжигали на воздухе в кварцевой ампуле и периодически извлекали из печи для измерения спектра на ИК-Фурье-спектрометре «EQUINOX 55/S» («Bruker»). Полученные экспериментальные точки аппроксимировали функцией вида

$$Y_{\text{макс}} = \bar{Y}_{\text{макс}} - A \exp(-t/\tau).$$

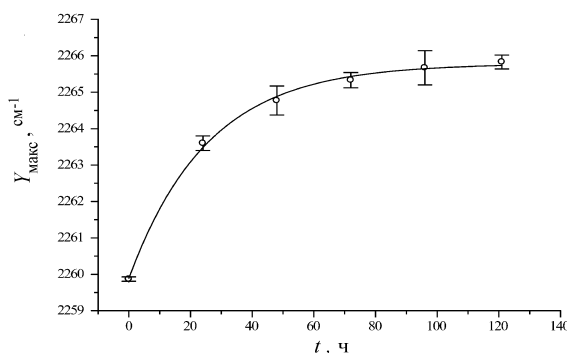


Рис. 1. Изменение положения максимума пика 2260 см^{-1} в ИК-спектре поглощения кварцевого стекла КУ-1 при отжиге при температуре 890°C

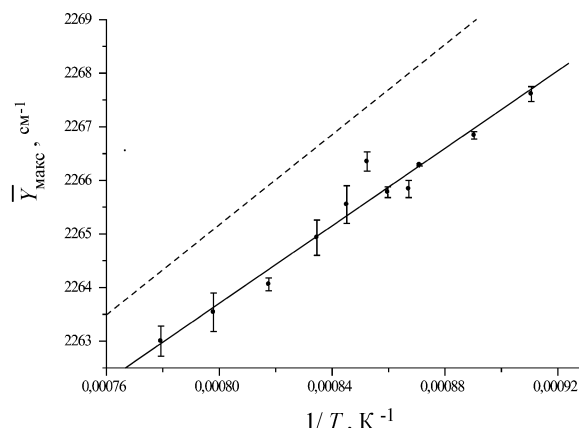


Рис. 2. Зависимость положения максимума пика 2260 см^{-1} в ИК-спектре поглощения кварцевого стекла КУ-1 от обратной температуры отжига. Пунктиром показана расчетная зависимость по данным работы [2]

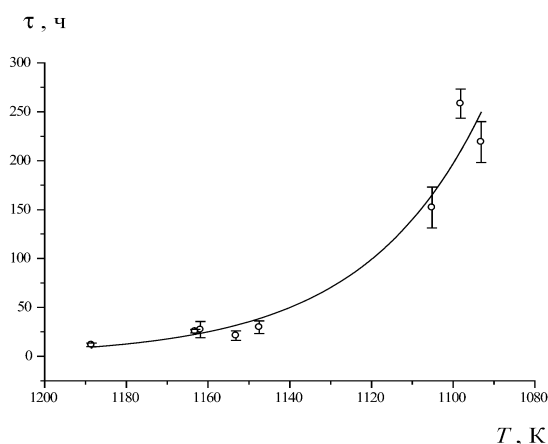


Рис. 3. Зависимость времени релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 от температуры отжига

В результате появлялась возможность определить постоянную времени релаксации структуры кварцевого стекла τ , а также положение максимума пика $\bar{Y}_{\text{макс}}$, соответствующее состоянию структурного равновесия при данной температуре отжига.

На рис. 2 приведена зависимость $\bar{Y}_{\text{макс}}$ от обратной температуры отжига. Как и в работе [2], экспериментальные точки хорошо описываются линейной регрессией

$$\bar{Y}_{\text{макс}} = 2234,78 + \frac{36159,59}{T}, [\text{см}^{-1}].$$

Найденная нами зависимость $\bar{Y}_{\text{макс}}(T^{-1})$ отличается от полученной в работе [2] для диапазона температур отжига $950\text{--}1400^\circ\text{C}$. На рис. 2 для сравнения приведена экстраполяция данных работы [2] в исследованный

нами температурный интервал. Наблюдаемое различие связано с меньшей прочностью сетки кварцевого стекла, содержащего гидроксильные группы, по сравнению с безводными кварцевыми стеклами. На рис. 3 приведена зависимость постоянной времени релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 от температуры отжига. Экспериментальные точки могут быть аппроксимированы экспоненциальной функцией вида

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT).$$

Для определения энергии активации E и предэкспонента τ_0 эти данные спрямлялись в координатах $\ln \tau - T^{-1}$. Вычисленная по данным линейной регрессии энергия активации процесса релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 составляла $85,8 \pm 6,4$ ккал/моль. Температурная зависимость постоянной време-

ни релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 имеет при этом вид:

$$\tau = 2 \cdot 10^{-15} \exp(85800/RT), [\text{ч}].$$

Для того чтобы структура стекла достигла квазиравновесного состояния при отжиге, продолжитель-

ность последнего должна быть не менее 3τ . Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют рассчитать условия отжига кварцевого стекла КУ-1 в диапазоне температур 825–980°C, обеспечивающие достижение квазиравновесного состояния его структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-02-92600-КО_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agarwal A., Tomozawa M. Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass // J. Non-Crystalline Solids. 1997. **209**. N 3. P. 264.
2. Agarwal A., Davis K.M., Tomozawa M. A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glass // J. Non-Crystalline Solids. 1995. **185**. N 1-2. P. 191.

Поступила в редакцию 20.01.10

RELAXATION OF KU-1 SILICA GLASS STRUCTURE UNDER ANNEALING

B.S. Lunin, A.N. Kharlanov

(Division of Physical Chemistry)

The relaxation process of the KU-1 silica glass structure under annealing at 825–980°C was researched, the energy of activation of the relaxation process was defined. The formula for calculation of the relaxation time of the KU-1 silica glass is $\tau = 2 \cdot 10^{-15} \exp(85800/RT)$, [hour].

Key words: *silica glass, annealing, relaxation of glass structure.*

Сведения об авторах: *Лунин Борис Сергеевич* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. техн. наук. (lbs@kge.msu.ru); *Харланов Андрей Николаевич* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kharl@kge.msu.ru).