
МЕХАНИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ТОНКОМУ ОТЖИГУ

© 2023 г. С. Б. Еронько¹, А. Е. Чмель², *, И. П. Щербаков²

¹АО “НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”,
ул. Бабушкина, 36, Санкт Петербург, 199053 Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Представлены результаты исследования состояния поверхности кварцевого стекла с высоким содержанием групп ОН, полученного высокотемпературным гидролизом SiCl_4 и подвергнутого тонкому отжигу. Сравнение инфракрасных спектров отражения до и после отжига показали распад силанольных групп с выходом воды из материала и появлением немостиковых групп $\text{Si}-\text{O}^-$. Часть немостиковых связей восстанавливается с образованием трех- и четырехчленных силоксановых колец. Для оценки изменения механических свойств поверхности стекла при отжиге образцы подвергались точечному ударному повреждению, при котором методом акустической эмиссии контролировалась интенсивность накопления микротрещин в поврежденном слое. Отмеченное ослабление механической прочности поверхности отожженного стекла отнесено образованию “малых” силоксановых колец и уменьшению связности силикатной сетки из-за наличия остаточных немостиковых связей.

Ключевые слова: кварцевое стекло, тонкий отжиг, инфракрасная спектроскопия, ударное повреждение, накопление микротрещин, акустическая эмиссия

DOI: 10.31857/S0132665122600133, **EDN:** CFNBDR

ВВЕДЕНИЕ

Отжиг кварцевого стекла применяется для упрочнения механической [1] и лазерной [2] прочности поверхности изделий. Особое место в режимах термообработки занимает так называемый тонкий отжиг (ТО) — финишная изотермическая обработка оптических изделий с целью повышения однородности стекла. Продолжительность ТО зависит от размера объекта и для крупных деталей может достигать нескольких месяцев [3].

Этой процедурой, которая выполняется при температурах 350–650°C, достигается высокая равновесность структуры стекла в плане отсутствия внутренних напряжений [4]. Однако в случае кварцевого стекла с достаточно высоким содержанием ОН-групп в процессе ТО можно ожидать распад силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$ преимущественно в поверхностном слое материала с выходом молекул воды. Поверхность стекла становится гидрофобной. Таким образом, создается новая пространственная неоднородность строения, что может отражаться на механических свойствах поверхности отожженных изделий.

В контексте этого предположения в настоящей работе была исследована стойкость к механическому повреждению поверхности кварцевого стекла до и после проведения ТО в различных по времени экспозиции режимах. Использованы методы ИК спектроскопии отражения, акустической эмиссии (АЭ) и оптической фотографии. Сочетание этих методов позволило оценить реакцию стекла на механическое воздействие на трех структурных уровнях. Соответственно, наблюдались изменения в строении стекла в результате отжига, накопление микротрещин при ударной нагрузке и морфология локального механического дефекта в зависимости от продолжительности ТО.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диоксид кремния был получен высокотемпературным гидролизом четыреххлористого кремния (SiCl_4) в пламени кислородно-водородной горелки. Этот метод позволяет получать кварцевое стекло почти без примесей металлов (не выше 10^{-4} мас. %), но с высоким содержанием гидроксильных групп OH^- (до 0.2 мас. %).

Образцы готовились в форме полированных пластин толщиной 2 мм. Пластины подвергались отжигу при температуре 480°C продолжительностью 2, 24 и 72 ч в камерной электрической печи. Скорость охлаждения стекла после экспозиции в режиме ТО не должна превышать $20^\circ\text{C}/\text{ч}$. В наших опытах была установлена скорость охлаждения $16^\circ\text{C}/\text{ч}$. ИК спектры отражения записаны на Фурье-спектрометре InfraSpec FSM 1201 в области основных структурных полос диоксида кремния ($800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$).

Для механических испытаний образцы помещались на массивную металлическую подставку с нанесенным слоем консистентной смазки. Нагружение проводилось заостренным бойком из закаленной стали, на который падал груз весом 100 г. Выбранный способ нанесения повреждения позволял получить локализованное разрушение материала в пятне диаметром $\sim 1\text{ мм}^2$ с хорошо воспроизводимой морфологией. Ударная нагрузка вызывала генерацию микротрещин, которая регистрировалась методом АЭ в частотном диапазоне сотен кГц. Детектором АЭ служила пластина из высокочувствительной пьезокерамики $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, пьезоэлектрический коэффициент которой более чем на 2 порядка величины выше такового для SiO_2 . Сигналы АЭ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Система регистрации запускалась в момент касания грузом бойка. Сигналы подвергались низкочастотной цифровой дискриминации на уровне 100 кГц, чтобы отделить вклад колебаний элементов экспериментальной установки. Продолжительность сбора сигналов составляла 1 мс. Временное разрешение было 20 нс.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ИК спектроскопия

На рис. 1 показаны ИК спектры отражения образцов до и после ТО в области доминирующей полосы с максимумом 1100 см^{-1} , относящейся к несимметричным валентным колебаниям в мостиковых группах Si-O-Si [5, 6].

Можно видеть, что по мере увеличения времени термообработки частота максимума смещается на несколько см^{-1} в сторону низких частот, а на крыле пика 1100 см^{-1} формируется широкая полоса с максимумом в области 1040 см^{-1} , которая принадлежит колебаниям атомов в немостиковых группах $[\equiv\text{Si-O}^-]$ [5, 7]. Рост интенсивности полосы 1040 см^{-1} по мере увеличения продолжительности отжига показывает накопление стабильных дефектов кремнекислородного каркаса в поверхностном слое образцов. Одновременно с ростом полосы 1040 см^{-1} интенсивность полосы 920 см^{-1} валентных колебаний силанольных групп Si-OH [8, 9] после ТО снижалась.

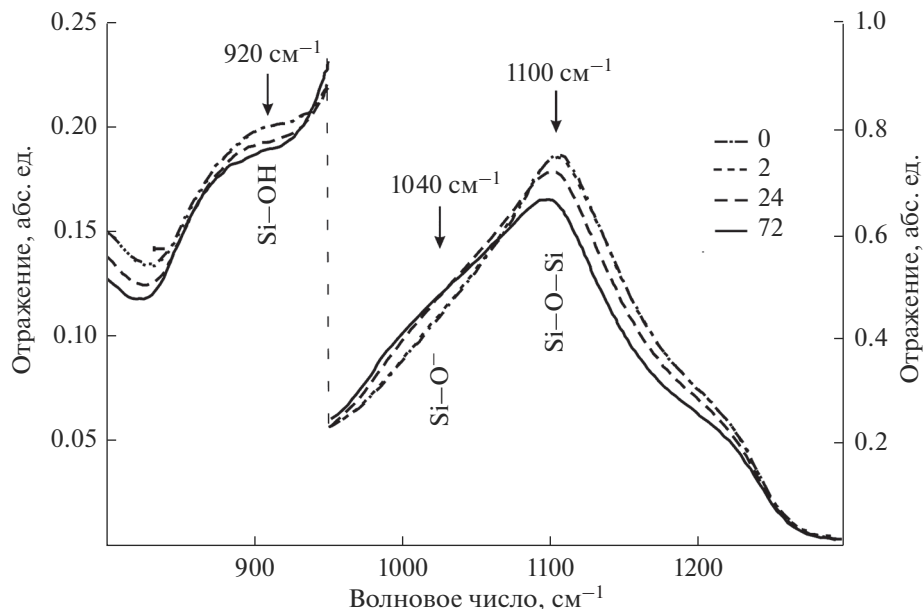


Рис. 1. ИК спектры отражения образцов до и после отжига продолжительностью 2, 24 и 72 ч.

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ

На рис. 2 представлены временные развертки сигналов АЭ, индуцированных ударом по образцам. По мере увеличения времени ТО растет время генерации звука от короткого импульса длительностью ~ 100 мкс в необработанном образце до непрерывного сигнала, выходящего за пределы диапазона регистрации экспериментальной установки (1 мс).

На рис. 3 показаны распределения импульсов АЭ по энергии E , пропорциональной квадрату их амплитуды ($E \propto A^2$), построенные в виде зависимостей $N(E > \epsilon)$ от ϵ , где N — число импульсов, энергия которых E выше величины ϵ , принимающей последовательно значения A^2 в импульсах, пришедших во время генерации АЭ (горизонтальная координата).

В полулогарифмических координатах распределения следуют соотношению:

$$\lg N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon, \quad (1)$$

где a — наклон прямых. Соотношение (2) эквивалентно экспоненциальному закону пуассоновского типа:

$$N(E > \epsilon) \propto \exp(-a\epsilon), \quad (1a)$$

который описывает распределения случайных событий, возникающих независимо друг от друга.

В образцах, не подвергнутых отжигу, а также при временах ТО 2 ч и 24 ч наклон прямых на графиках одинаковый в пределах погрешности. После ТО, проведенного в течение 72 ч картина распределения энергии сигналов АЭ существенно усложнилась: вместо единственной прямой линии, удовлетворяющей соотношению (1), появилась пара отрезков с различным наклоном. Это указывает на качественное изменения механизма формирования кратера при ударе после отжига продолжительностью 72 ч.

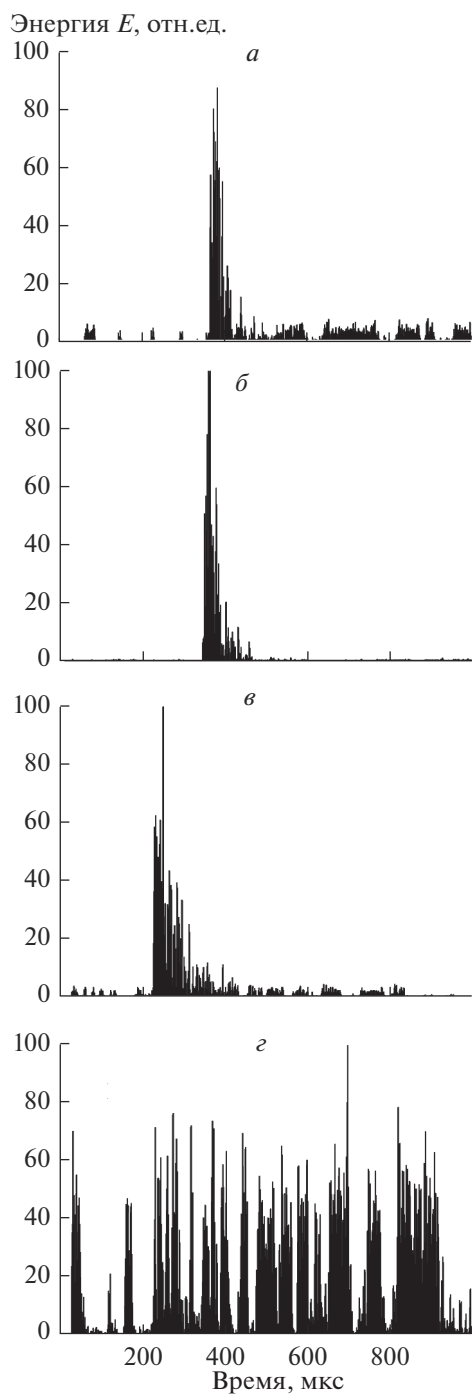


Рис. 2. Временные развертки АЭ, стимулированные точечным ударом на поверхности образцов до (а) и после проведения ТО в течение 2 (б), 24 (в) и 72 (г) ч.

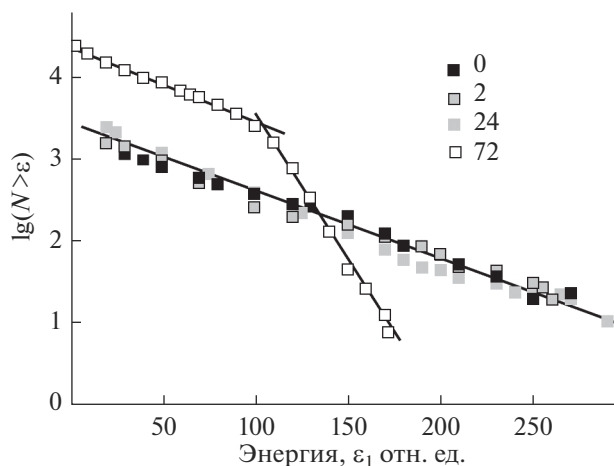


Рис. 3. Распределения энергии в импульсах АЭ, рассчитанные из временных серий, приведенных на рис. 2.

ОПТИЧЕСКАЯ ФОТОГРАФИЯ

На рис. 4 показаны фотографии повреждений на поверхности образцов, произведенных ударным бойком. До отжига и при ТО длительностью до 24 ч изображения разрушенных участков в образцах почти идентичны. Однако после ТО продолжительностью 72 ч картина существенно изменилась: от центра каверны прошли хорошо выраженные трещины. Модификация морфологии повреждений согласуется с обнаружением изменения распределения энергии в сигналах АЭ при ТО длительностью 72 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ

Отмеченные выше изменения в ИК спектре отражения в результате проведения ТО указывают на следующие процессы, протекающие в поверхностном слое кварцевого стекла с высокой концентрацией гидроксильных групп в результате термообработки.

Уменьшение интенсивности полосы 920 см^{-1} указывает на распад силанольных групп с выходом молекул воды из материала. Также при отжиге происходит уход координационно-связанной воды [8].

Разрыв групп $\text{Si}-\text{OH}$ ведет к появлению немостиковых групп $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. При этом в ИК спектре возникает и растет после ТО полоса 1040 см^{-1} , а интенсивность фундаментальной полосы 1100 см^{-1} падает вследствие уменьшения связности силикатной сетки.

Часть немостиковых связей под действием температуры восстанавливаются. При этом низкочастотный сдвиг полосы 1100 см^{-1} свидетельствует об уменьшении угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, что характерно для вновь образованных трех- и четырехчленных силоксановых колец [4]. Малые кольца увеличивают компактность структуры стекла [9], но снижают его прочность из-за присущих этим элементам внутренних напряжений [10].

Проведенный акусто-эмиссионный анализ показал увеличение продолжительности сигнала АЭ с ростом времени отжига, что можно связать с ослаблением кремнево-кислородного каркаса из-за образования немостиковых связей и возникновения уменьшенных силоксановых колец. Изменение наклона зависимостей $N(E > \epsilon)$ от ϵ с ростом времени ТО не отмечено при отжиге 2 и 24 ч, что свидетельствует о постоянном соотношении мелких и крупных трещин при ударном разрушении образцов. Од-

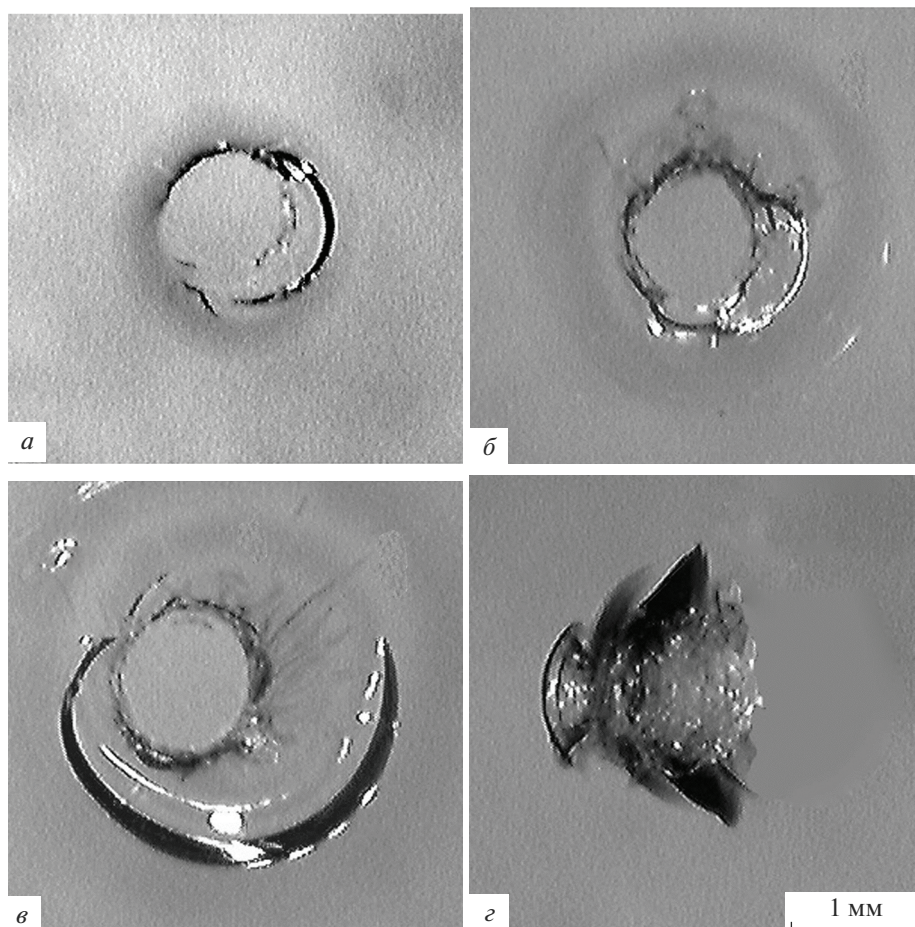


Рис. 4. Оптические фотографии ударных повреждений поверхности образцов до (а) и после проведения ТО в течение 2 (б), 24 (в) и 72 (г) ч.

нако после отжига в течение 72 ч распределение энергии в АЭ импульсах показало появление двух групп микротрещин различных характерных размеров. Как свидетельствует оптическая фотография, именно при максимально длительном отжиге происходило появление фракции более крупных хрупких трещин при ударном воздействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное механо-спектроскопическое исследование эволюции кварцевого стекла при тонком отжиге показало, что в материале, полученном гидролизом SiCl_4 в пламени кислородно-водородной горелки, на его поверхности происходят ряд структурных изменений, связанных, в основном, с высокой концентрацией гидроксильных групп в данном стекле. Повышение хрупкости поверхностного слоя благодаря образованию “малых” силоксановых колец с одной стороны, и остаточных немостиковых связей с другой ведет к ослаблению механической прочности поверхности при удар-

ном нагружении, что явно проявилось только при максимально длительном отжиге (72 ч), использованном в настоящем эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Доланчи С.М., Денисова О.А.* Влияние процесса термообработки на качество поверхности изделий из кварцевого стекла // Международный научно-исследовательский журн. 2017. № 8. Ч. 2. С. 147–150.
2. *Doualle T., Gallais L., Cormont P., Donval T., Lamaignère L., Rullier M.* Effect of annealing on the laser induced damage of polished and CO₂ laser-processed fused silica surfaces // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 213 106.
3. *Pezold U.* Optical Glass: A high-tech base material as key enabler for photonics // In book: Advances in Glass Science and Technology / Ed. V.M. Sglavo. IntechOpen Book Series. Ch. 5. 2018.
4. *Gang W., Bin L.Y., Zheng L.L., Hui Zh., Lei X., Min Q.F., Ping M., Yao Y.D.* Study on fine annealing process of the large-aperture K9 glasses // Proc. SPIE 10154, Advanced optical design and manufacturing technology and astronomical telescopes and instrumentation, 2016. P. 1015410.
5. *Gaskell P.H., Johnson D.W.* The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica. (II) Analysis of the infrared spectrum of vitreous silica // J. Non-Cryst. Solids 1976. V. 20. P. 171–191.
6. *Adumeau L., Genevois C., Roudier L., Schatz C., Couillaud F., Mornet S.* // Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj. 2017. V. 1861. P. 1587–1596.
7. *Agarwal A., Tomozawa M.* Correlation of silica glass properties with the infrared spectra // J. Non-Cryst. Solids 1997. V. 209. P. 166–174.
8. *Garnica-Romo M.G., Yáñez-Limón J., Villicaña M., Pérez-Robles J.F., Zamorano-Ulloa R., González-Hernández J.* Structural evolution of sol-gel SiO₂ heated glasses containing silver particles // J. Phys. Chem, Solids. 2004. V. 65. P. 1045–1052.
9. *Pontona S., Dhainaut F., Vergnes H., Samelor D., Sadowski D., Rouessac V., Lecoq H., Sauvage T., Caussat B., Vahlas C.* Investigation of the densification mechanisms and corrosion resistance of amorphous silica films // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 515. P. 34–41.
10. *Кунин А.В., Лапшин Д.Н.* Гидрофобизация аморфного диоксида кремния различных марок в процессе механохимического модифицирования // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. С. 38–42.