

УДК 539.67:621.315.592

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ НА ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ

Б.С. Лунин, С.Н. Торбин

(кафедра физической химии)

Исследовано влияние внутренних напряжений в кварцевом стекле на внутреннее трение. Показано, что зависимость внутреннего трения в кварцевом стекле от его местоположения в исходном крупногабаритном стеклянном блоке связана с неравномерным распределением внутренних напряжений. Определена энергия активации диссипативного процесса, связанного с наличием внутренних напряжений, для кварцевых стекол КУ-1 и КС4В. Показано, что отжиг стекла приводит к исчезновению этого вида внутреннего трения, вместе с тем при отжиге наблюдается рост дефектности поверхностного слоя и рост потерь энергии упругих колебаний.

Кварцевое стекло используют не только в качестве оптического материала, его применяют также для изготовления механических резонаторов волновых твердотельных гироскопов. Поскольку основное требование, предъявляемое к материалу этих резонаторов, — наличие изотропности и малой диссипации энергии упругих колебаний, кварцевое стекло является практически единственным материалом, пригодным для этих целей.

Диссипативные свойства кварцевого стекла сильно зависят от его состава и способа изготовления. В работах [1, 2] приведены экспериментальные данные, характеризующие диссипативные свойства кварцевых стекол разных марок. Однако даже для стекла одной марки разброс этих свойств может быть очень большим. Так, в работах [3, 4] были исследованы диссипативные свойства образцов, вырезанных из разных областей дисковой заготовки (диаметром 400 мм) кварцевого стекла КУ-1М. При сравнении добротности образцов с их оптической однородностью и аномальным двулучепреломлением была сделана попытка установить корреляцию между этими свойствами. Исследования показали, что добротность в заготовке возрастала в направлении от центра к краю, хотя оптические параметры стекла при этом ухудшались. Авторы [3, 4] объяснили эти результаты обогащением периферийной зоны заготовки свободным кислородом, что, по их мнению, привело к увеличению добротности кварцевого стекла в краевых областях диска.

Специальное исследование по влиянию избытка и недостатка кислорода в кварцевом стекле [5] показало, что концентрация кислорода влияет на добротность стекла довольно слабо. В опытах, описанных в работе [5], избыток и недостаток кислорода составлял 10^{17} атом/1 см³. Для кварцевых стекол с избытком кислорода это привело к снижению добротности

всего на 6%, что противоречит выводам авторов работ [3, 4] и не может объяснить наблюдаемую зависимость добротности образца от его местоположения в исходной заготовке.

С нашей точки зрения более вероятной причиной разброса диссипативных свойств кварцевого стекла является наличие сильных внутренних напряжений в исходном стеклянном блоке. Из-за аномального поведения коэффициента термического расширения кварцевого стекла такие напряжения могут возникать в процессе охлаждения стекломассы. В работе [6] проведено численное исследование напряжений в крупногабаритном кварцевом диске и показано, что в процессе охлаждения наибольшие напряжения локализуются вблизи его оси симметрии. Сильные напряжения силоксановых связей в сформированной в таких условиях структуре стекла могут приводить к ангармоничности колебаний атомов мостикового кислорода и к увеличению внутреннего трения. С этой точки зрения добротность кварцевого стекла действительно может отличаться в разных точках стеклянного блока, однако при этом можно рассчитывать на ее увеличение путем отжига.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния внутренних напряжений на внутреннее трение в кварцевом стекле и возможности его устранения путем отжига.

Техника эксперимента

В эксперименте исследовали резонансным методом добротность цилиндрических резонаторов длиной 80 мм и диаметром 17–70 мм, а также полусферических резонаторов диаметром 30 мм, изготовленных из кварцевого стекла КУ-1 и КС4В. Техника и методика эксперимента, конструкции резонаторов и их характеристики подробно описаны в [1, 7]. Исследования

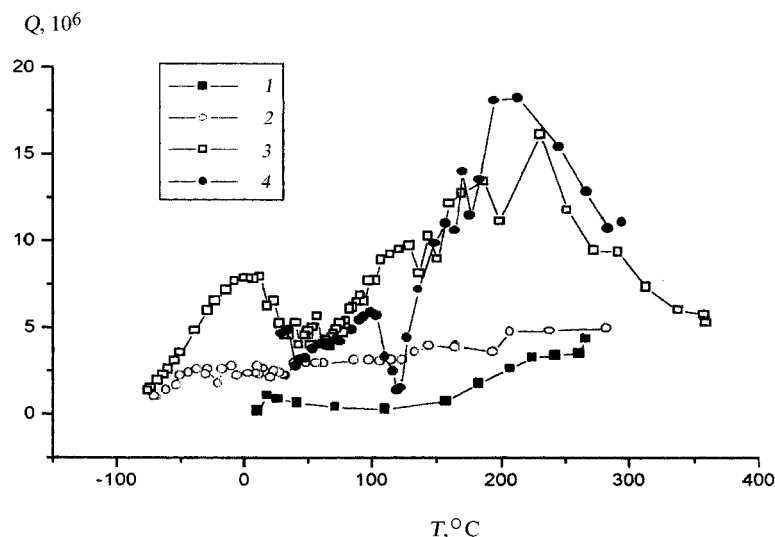


Рис.1. Температурная зависимость добротности цилиндрического резонатора из кварцевого стекла КУ-1 после нескольких циклов отжига: 1 – исходное состояние; 2 – после 1-го цикла отжига; 3 – после 2-го цикла отжига; 4 – после 3-го цикла отжига

проводили в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) в диапазоне температур $-100 \dots +350^\circ$. Температуру резонаторов в этом диапазоне изменяли с помощью внешних нагревателей или холодильников. Упругие колебания возбуждались переменным электрическим полем на частоте (f) резонанса продольных колебаний (для цилиндрических резонаторов), либо изгибных колеба-

ний (для полусферических резонаторов). Диапазон частот составлял $8 \dots 32$ кГц. Добротность резонатора (Q) определяли по времени затухания свободных колебаний τ :

$$Q = \pi\tau f \quad (1)$$

Результаты и обсуждение

Предварительно была исследована партия цилиндрических заготовок из кварцевого стекла КУ-1 (9 шт.) диаметром 70 мм и длиной 80 мм, предназначенных для изготовления полусферических резонаторов волновых твердотельных гироскопов. О местоположении заготовок в исходном стеклянном блоке производители кварцевого стекла не сообщали. Цель этого эксперимента состояла в оценке разброса добротности заготовок и в сопоставлении ее с упругими свойствами стекла.

Для цилиндрического резонатора можно использовать простое соотношение, связывающее его длину (L) и скорость распространения звука в материале (v) с наблюдаемой в эксперименте резонансной частотой продольных колебаний. Для низшей моды колебаний

$$v = 2fL \quad (2)$$

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные данные по скорости распространения звука и добротности кварцевого стекла для каждого исследованного цилиндра. Несмотря на некоторый разброс экспериментальных точек, связанный, по нашему мнению, с состоянием поверхности заготовок (грубая шлифовка), видно, что между этими параметрами имеется корреляция. Существенное различие в добротности

Т а б л и ц а 1

Скорость распространения звука в кварцевом стекле КУ-1 и добротность для нескольких цилиндрических заготовок

Номер цилиндра	Скорость звука, 10^3 , м/с	Добротность, 10^6
1	5,71263	2,02
2	5,71323	1,7
3	5,71671	1,69
4	5,71793	1,92
5	5,71871	1,62
6	5,72083	1,031
7	5,72194	1,06
8	5,72197	0,95
9	5,72207	0,997

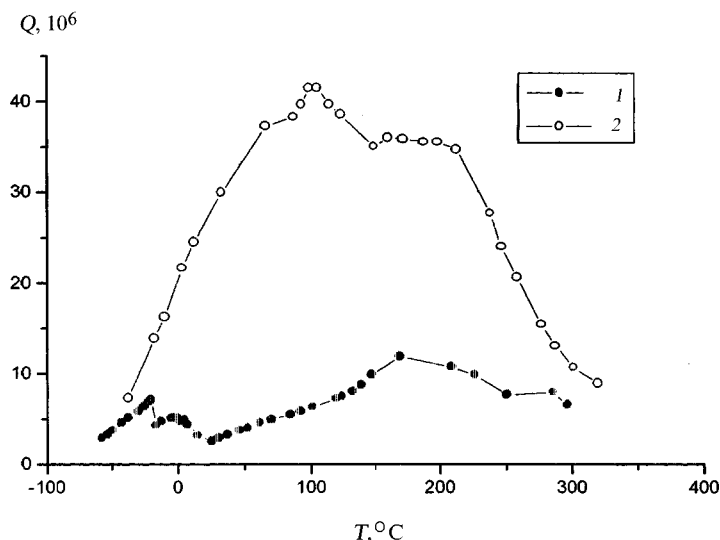


Рис. 2. Температурная зависимость добротности отожженного резонатора из кварцевого стекла КУ-1 до (1) и после переполлировки (2)

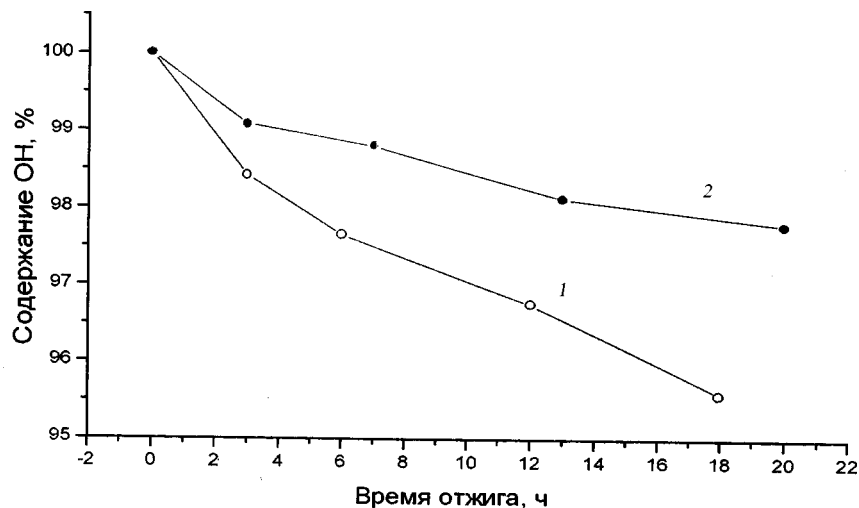


Рис. 3. Уменьшение относительной концентрации структурных OH-групп в тонких пластинках из кварцевого стекла КУ-1 при отжиге: 1 – температура отжига 900°; 2 – температура отжига 800°

цилиндров вполне согласуется с данными работ [3, 4] и, очевидно, связано с разным положением цилиндров в исходном блоке кварцевого стекла.

Для исследования влияния отжига на потери в кварцевом стекле из заготовки кварцевого стекла КУ-1 с наименьшей добротностью был изготовлен полированный цилиндрический резонатор диаметром 17 мм и длиной 80 мм. Нарушенный слой был удален с него химическим путем. Этот резонатор подвергали трем циклам отжига (по 4 ч каждый) при температуре 920°. После каждого отжига измеряли зависимость внутреннего трения от температуры в диапазоне от -100 до $+350^\circ$ на частоте ~ 36 кГц. Результаты этих измерений приведены на рис. 1, где показано, что отжиг

действительно уменьшает внутреннее трение, и в течение первых двух циклов отжига добротность значительно увеличивается. Вместе с тем после третьего цикла отжига потери энергии упругих колебаний в резонаторе в области температуры 120° заметно возрастают. Мы предположили, что этот рост потерь связан с разрушением поверхности в ходе отжига, т.е. наряду со снятием внутренних напряжений в кварцевом стекле отжиг приводит к развитию поверхностных дефектов. Это предположение основывалось на экспериментальных данных, полученных при исследовании прочности кварцевых волокон после отжига. Согласно этим данным, прочность волокон падала в 8–10 раз при 45-минутном отжиге при 780° . Это

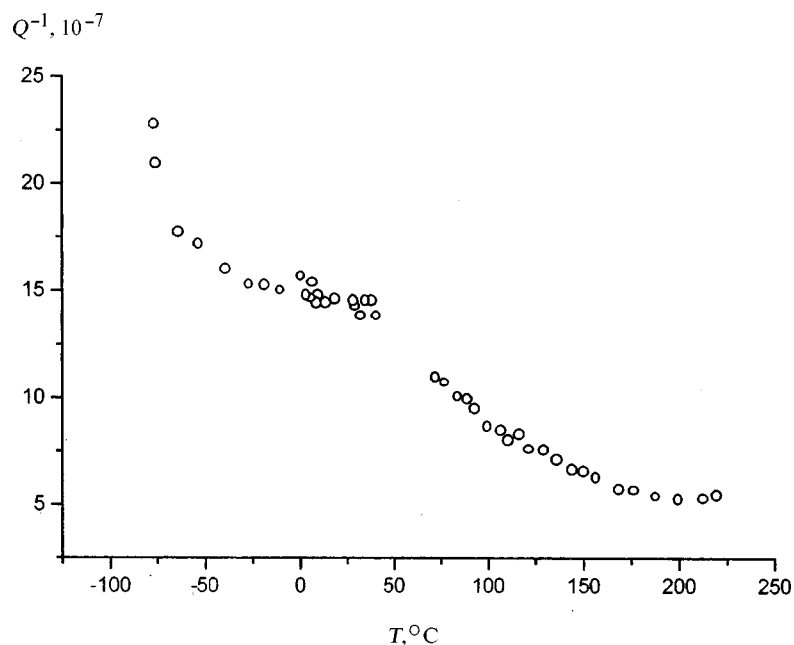


Рис. 4. Температурная зависимость потерь в резонаторе из кварцевого стекла КС4В

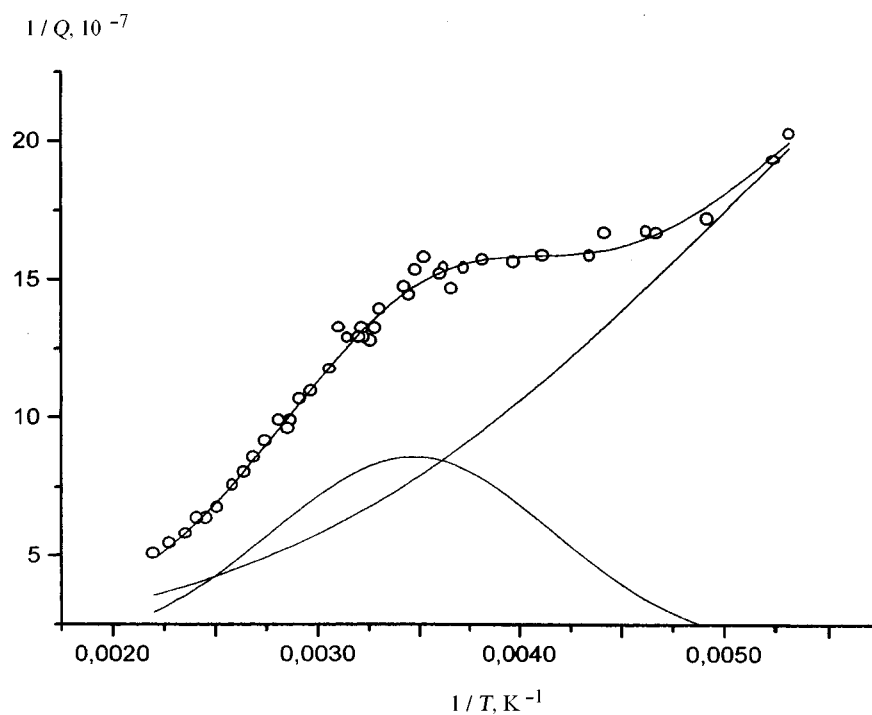


Рис. 5. Зависимость потерь от обратной температуры в резонаторе из кварцевого стекла КС4В

уменьшение связывали с нарушением их поверхности [8]. На микрофотографиях, приведенных в работе [8], хорошо видна трещиноватая структура волокна в местах разрыва после отжига. Можно предположить, что развитие трещиноватости поверхности приведет также и к увеличению внутреннего трения в приповерхностном слое. Для проверки этого предположе-

ния с поверхности резонатора путем полирования удалили поверхностный слой толщиной около 0,5 мм, провели повторное химическое удаление разрушенного слоя и измерили характеристики. Результаты этого опыта представлены на рис. 2, где показана температурная зависимость добротности отожженного резонатора до и после переполитровки.

Резкий рост добротности резонатора после механического удаления поверхностного слоя убедительно доказывает, что при отжиге происходит развитие дефектности поверхности кварцевого стекла. Наиболее вероятным поверхностным процессом можно считать развитие микротрещин в результате термофлуктуационного и гидrolитического (отжиг проводили на воздухе) разрушения силоксановых связей [9]. Внутренние напряжения в стекле существенно облегчают протекание этого процесса [10].

Эти данные также показывают, что низкая добротность не связана с химическим составом кварцевого стекла, как это предполагалось в [3, 4], так как при выбранной температуре отжига коэффициент диффузии очень мал. Для его оценки мы экспериментально исследовали дегидроксилирование тонких (толщина 1,9 мм) пластинок из кварцевого стекла КУ-1 после отжига при температуре 800 и 900°. Концентрацию гидроксильных групп определяли методом ИК-спектроскопии по поглощению в области 3660 см⁻¹. На рис. 3 показана полученная кинетика изменения концентрации ОН-групп при отжиге. Эти данные позволяют рассчитать величину коэффициента диффузии гидроксильных групп в кварцевом стекле. Согласно [11], для тонкой пластинки (L) изменение концентрации ОН-групп (C) зависит от коэффициента диффузии (D) и времени отжига (t) следующим образом:

$$\frac{(C_0 - C)}{C_0} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация.

Формула (3) позволяет рассчитать коэффициент диффузии гидроксильных групп в стекле, используя

полученные экспериментальные данные. Для температур отжига 800 и 900° величина коэффициента диффузии составила $5,1 \cdot 10^{-15}$ м²/с и $2 \cdot 10^{-14}$ м²/с соответственно. Принимая величину энергии активации коэффициента диффузии равной 35 ккал/моль, получаем при 920° значение коэффициента диффузии $7,8 \cdot 10^{-15}$ м²/с. Очевидно, что за 16 ч отжига в массивном резонаторе при данной температуре заметного изменения состава кварцевого стекла не может произойти. Поэтому предположение о существовании в исходных заготовках сильных внутренних напряжений является наиболее вероятным. Это подтверждается также и формой исходной зависимости добротности, показанной на рис. 1. Ее размытый характер и отсутствие выраженных пиков внутреннего трения свидетельствуют о широком распределении величины энергии активации диссипативного процесса, что, по-видимому, характерно для внутреннего трения, связанного с внутренними напряжениями в стекле.

Обсудим возможный механизм внутреннего трения, связанный с наличием внутренних напряжений в кварцевом стекле. Как известно, в кварцевом стекле КУ-1 в достаточно высокой концентрации содержатся гидроксильные группы (около 1300 ppm), что связано с технологией его производства. Присутствие ОН-групп снижает прочность силоксановых связей и может быть одним из факторов, влияющих на внутреннее трение в напряженном стекле. Для выяснения роли гидроксильных групп в наблюдающемся релаксационном процессе мы провели аналогичное исследование с резонаторами, изготовленными из безводного кварцевого стекла КС4В (“ос.ч.”). Эксперимент показал, что и для таких резонаторов на темпе-

Т а б л и ц а 2

Параметры пиков внутреннего трения для трех низших колебательных мод полусферического резонатора из кварцевого стекла КС4В

Номер моды	Обратная температура максимума пика внутреннего трения, T_m^{-1} , К ⁻¹	Температура максимума пика внутреннего трения, T_m , К	Частота колебаний в максимуме пика внутреннего трения, f_m , Гц
2	0,00347	288	7859
3	0,00337	297	17445
4	0,00325	308	30012

ратурной зависимости добротности имеется аналогичная область внутреннего трения при температуре 80...100° (рис. 4).

Таким образом, само по себе присутствие в напряженной структуре кварцевого стекла гидроксильных групп не является причиной внутреннего трения в исследованном диапазоне температур, это явление, очевидно, связано с деформацией кремнекислородной сетки стекла.

Для проведения расчетов важно знать величину энергии активации релаксационного процесса. Хотя из экспериментов видно, что пик внутреннего трения весьма широк и релаксационный процесс характеризуется спектром времен релаксации, тем не менее среднее значение энергии активации позволяет судить о природе наблюдаемого процесса. Методика определения энергии активации релаксационного процесса хорошо известна [12]. Температурное положение максимума пика внутреннего трения (T_m), частота колебаний в этом максимуме (f_m) и энергия активации релаксационного процесса (E) связаны простым уравнением

$$\ln 2\pi f_m \tau + (E/R) T_m^{-1} = 0, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; τ – характерное время релаксации.

Уравнение (4) позволяет определить значение E по параметрам нескольких пиков внутреннего трения, полученных при разных частотах.

Для этого выбирается несколько колебательных мод (по крайней мере две) и параметры пиков внутреннего трения (T_m и f_m) представляются в координатах $\ln f_m - T_m^{-1}$. Эти точки аппроксимируются прямой, наклон которой равен E/R . На рис. 5 показана зависимость внутреннего трения в неотожженном кварцевом стекле КС4В от обратной температуры для одной из низших колебательных мод полусферического резонатора. Обратная температура максимума пика внутреннего трения определена путем аппроксимации экспериментальных точек гауссовыми функциями. Частота колебаний, соответствующая этой температуре, определяется из предварительно измеренной зависимости частоты колебаний от температуры. Совокупность этих данных для нескольких колебательных мод (табл. 2) позволяет определить энергию активации наблюдаемого неупругого процесса. Для кварцевого стекла КС4В найденная величина энергии активации составила 12 ± 2 ккал/моль. Определенная аналогичным образом энергия активации неупругого процесса для кварцевого стекла КУ-1, который имеет место в исходных цилиндрических заготовках, составила 15 ± 2 ккал/моль. Близость величин найденных значений энергии активации для безводного и водо-

содержащего кварцевого стекла позволяет утверждать, что роль ОН-групп в возникновении этого рода внутреннего трения невелика. Наиболее вероятной причиной внутреннего трения в кварцевом стекле, связанного с наличием внутренних напряжений, может быть изменение углов Si–O–Si связей в сетке кварцевого стекла.

Как известно, структура кварцевого стекла такова, что ее ближний порядок подобен ближнему порядку высокотемпературного кристобалита [13], и для каждого атома кислорода существует несколько положений равновесия с различными потенциальными энергиями. Глубины потенциальных ям и высоты потенциальных барьеров, разделяющих их, зависят от угла связи Si–O–Si. Флуктуации плотности и топологический беспорядок приводят к статистическому распределению величины этого угла. Установлено, что только в двух положениях равновесия асимметрия потенциала невелика. Переходы атома О от одного положения равновесия к другому и вызывают внутреннее трение в области низких температур. Переходы между другими положениями равновесия ввиду большой величины потенциальных барьеров актуальны лишь при температурах около 1000 К [13, 14]. Внутренние напряжения в кварцевом стекле могут изменить распределение величины угла Si–O–Si (по крайней мере отдельных мостиковых связей), что приводит к изменению потенциалов положений равновесия. Это повлечет появление нового релаксационного процесса, максимум которого определяется распределением высот потенциальных барьеров и глубин потенциальных ям положений равновесия мостиковых атомов кислорода напряженных связей. Так как это распределение достаточно широко, то и ширина пика внутреннего трения должна быть большой, что и наблюдается в эксперименте. Поскольку концентрация напряженных связей в общем невелика, внутреннее трение должно быть гораздо меньше, чем при низких температурах.

Наши экспериментальные данные показывают, что максимум внутреннего трения составляет $10^{-6} \dots 10^{-7}$, что на несколько порядков меньше, чем для области низких температур.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Наблюдаемая в экспериментах зависимость внутреннего трения в механических резонаторах из кварцевого стекла от местоположения стекла в исходном крупногабаритном стеклянном блоке связана с неравномерным распределением в блоке внутренних напряжений.

Возможный механизм процесса внутреннего трения может заключаться в существенном изменении угла

Si–O–Si напряженных связей, что изменяет потенциалы положений равновесия атомов О и вызывает диссипативный процесс, аналогичный низкотемпературному внутреннему трению, с широким распределением энергии активации, средняя величина которой составляет 12–15 ккал/моль, причем наличие гидроксиль-

ных групп в кварцевом стекле не оказывает существенного влияния на этот процесс.

Отжиг резонаторов приводит к исчезновению этого вида внутреннего трения, к росту дефектности поверхностного слоя и к увеличению в нем потерь энергии упругих колебаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 93.
2. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2000. **41**. С. 286.
3. Доладугина В.С., Чижов А.С. // Оптический журнал. 1998. **65**. С. 146.
4. Доладугина В.С., Секоян С.С., Чижов А.С. // Вестник МГТУ. Приборостроение. 1997. №3. С. 63.
5. Kobayashi H., Kosugi T., Kogure Y // Physica. 1996. **219-220**. Р. 276.
6. Шуб Э.И. // Физика и химия стекла. 1990. **16**. №3. С. 450.
7. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 172.
8. Proctor B.A., Whitney I., Johnson J.W. // Proceeding of the Royal Society. Ser.A. Mathematical and physical sciences. 1967. **297**. Р. 534.
9. Киреенко М.Ф., Пух В.П. // Физика и химия стекла. 1990. **16**. С. 571.
10. Бартнев Г.М. // Физика и химия стекла. 1984. **10**. С. 417.
11. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, 1956. Р. 42.
12. Физическая акустика // Под ред. У. Мэзона. Т. 3. М., 1969. С. 18.
13. Санин В.Н., Варшал Б.Г. // Физика и химия стекла. 1995. **21**. №3. С. 241.
14. Wright A.F., Leadbetter A.J // The Philosophical Magazine. 1975. **31**. Р. 1391.

Поступила в редакцию 16.10.02

EFFECT OF THE INTERNAL STRESS IN QUARTZ GLASS ON THE INTERNAL FRICTION

B.S. Lunin, S.N. Torbin

(Division of Physical Chemistry)

Influence of internal stress in silica glass on internal friction was investigated. The experimental data shows that dependence of internal friction in silica glass on its location in large glass block connected with nonuniform distribution of internal stress in the silica glass block. Energy of activation of the dissipation process that connected with internal stress in KU-1 and KS4V silica glass was determined. Annealing of silica glass leads to elimination of this internal friction however during annealing grown of defects of surface layer and grown of loss in this surface layer takes place.