

УДК 539.67:621.315.592

ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА КУ-1 ПРИ ОТЖИГЕ

Б.С. Лунин, А.Н. Харланов, С.Е. Козлов

(кафедра физической химии; e-mail: LBS@kge.msu.ru)

Рассмотрен механизм образования поверхностных дефектов при отжиге кварцевого стекла КУ-1. На основе экспериментальных данных показано, что основной причиной дефектообразования являются внутренние напряжения, возникающие при дегидроксилировании приповерхностной зоны. При температуре отжига свыше 850°C внутренние напряжения, благодаря высокой скорости релаксации, не превышают критических значений и поверхность не изменяется. При более низкой температуре отжига поверхностные трещины образуются уже через несколько десятков часов термообработки.

Ключевые слова: кварцевое стекло, отжиг, дегидроксилирование.

Кварцевое стекло КУ-1 широко используется в российской промышленности при производстве оптических деталей и высокооборотных механических резонаторов. Особенностью этого стекла является достаточно высокая концентрация гидроксильных групп (~1300 ppm), что связано с технологией его производства. Отжиг деталей, изготовленных из КУ-1, сопровождается дегидроксилированием стекла на достаточно большую глубину, что в некоторых случаях может привести к существенному снижению их качества.

Цель настоящей работы состояла в исследовании дегидроксилирования кварцевого стекла при отжиге в диапазоне температуры 800–980°C и в выяснении механизма образования поверхностных дефектов.

Для определения профиля и глубины дегидроксилированной поверхностной зоны, возникающей при отжиге, необходимо знать коэффициент диффузии гидроксильных групп в кварцевом стекле КУ-1. В данной работе он определялся экспериментально по методике, хорошо известной из литературы [1]. Для плоских пластин толщиной h , отжигаемых в течение времени t , коэффициент диффузии OH-групп (D) может быть вычислен по формуле

$$D = \frac{\pi h^2}{16t} \left(1 - \frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0} \right)^2, \quad (1)$$

где $[\text{OH}]$ – средняя по толщине образца концентрация гидроксильных групп после отжига в течение време-

ни t ; $[\text{OH}]_0$ – исходная концентрация гидроксильных групп; h – толщина плоского образца.

В проведенных экспериментах изменение концентрации OH-групп при отжиге определялось методом ИК-спектроскопии по оптической плотности образцов в области 3660 см⁻¹. В качестве образцов использовали пластинки из кварцевого стекла КУ-1 диаметром 10 мм и толщиной 1,7 мм. Каждую пластинку отжигали в электропечи на воздухе при выбранной постоянной температуре. Весь процесс отжига состоял из 8–10 циклов. Продолжительность каждого цикла составляла около 14 ч. По окончании каждого отжига измеряли ИК-спектр поглощения образца. На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальные данные, полученные при отжиге образца при температуре 850°C. Мы линейно аппроксимировали

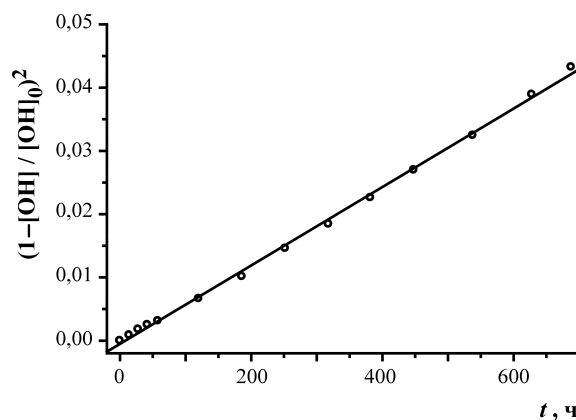


Рис. 1. Дегидроксилирование плоского образца из кварцевого стекла КУ-1 при отжиге

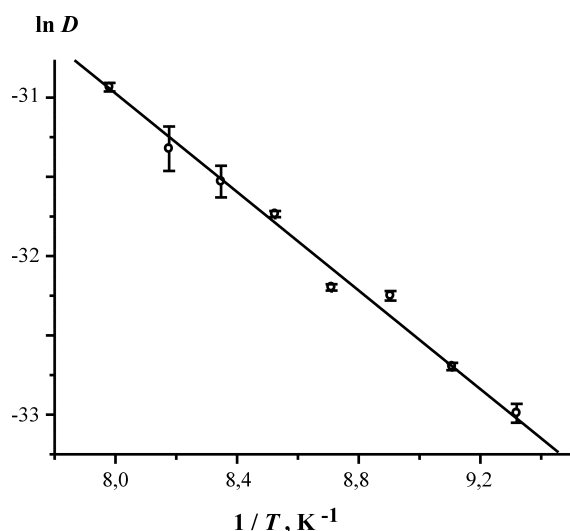


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента диффузии ОН-групп в кварцевом стекле КУ-1 от обратной температуры

экспериментальные точки, определяли по данным линейной регрессии коэффициент наклона прямой, а затем по формуле (1) вычисляли коэффициент диффузии D гидроксильных групп в кварцевом стекле для выбранной температуры отжига. Если предположить, что температурная зависимость коэффициента диффузии носит экспоненциальный характер, его значение в исследованном температурном диапазоне может быть выражено в виде $D = 8,8310^{-9} \exp(-15537/T) \text{ м}^2/\text{с}$. На рис. 2 полученные данные представлены в координатах $\ln D - 1/T$. Энергия активации диффузионного про-

цесса, равная $30,7 \pm 2$ ккал/моль, хорошо согласуется с данными других авторов [2].

Относительная концентрация гидроксильных групп на глубине H плоского образца после отжига в течение времени t может быть рассчитана по формуле [3]

$$\frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cdot e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}} \times \cos \frac{\pi(2n+1)(h-2H)}{2h}. \quad (2)$$

Задавая в (2) D и t , соответствующие температуре и времени отжига, можно построить относительное распределение концентрации ОН-групп по сечению плоского образца. В качестве примера на рис. 3 приведены такие профили концентраций для нескольких режимов отжига. Хорошо видно, что в процессе отжига на поверхности кварцевого стекла формируется дегидроксилированный слой. Будем считать глубиной дегидроксилированного слоя (H_d) глубину, при которой $[\text{OH}]/[\text{OH}]_0 = 0,9$. Эта величина зависит как от температуры отжига, так и от его продолжительности. На рис. 4 показана глубина дегидроксилированного слоя H_d для нескольких значений температуры отжига.

Обобщая выполненные расчеты, можно выразить зависимость $H_d(T, t)$ для кварцевого стекла КУ-1 при

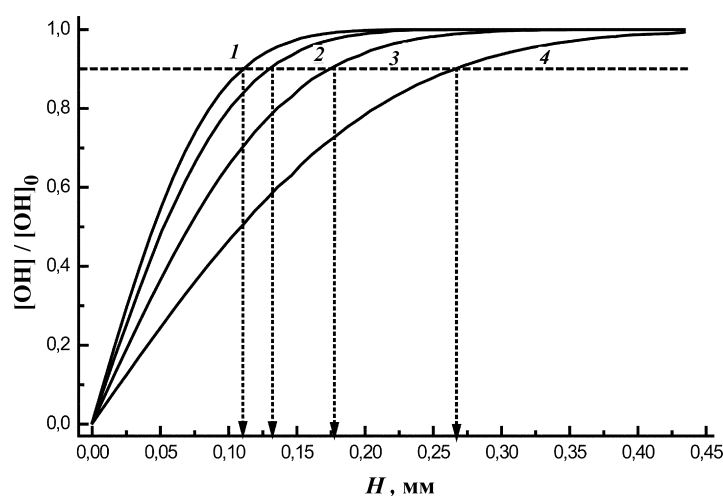


Рис. 3. Концентрация гидроксильных групп на глубине H от поверхности пластинки из кварцевого стекла КУ-1 после отжига в течение 100 ч. Температура отжига, °С: 1 – 825; 2 – 850; 3 – 900; 4 – 980

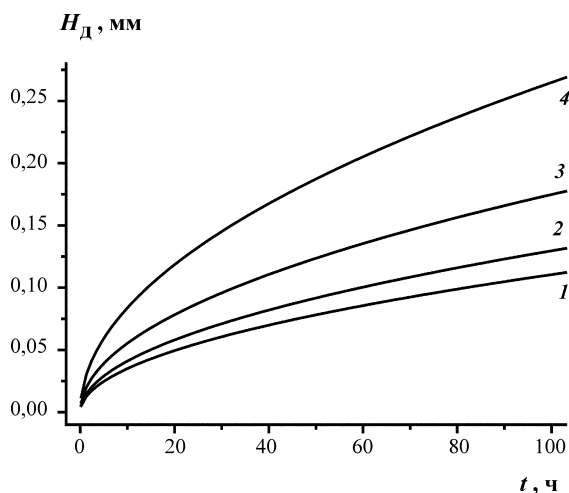


Рис. 4. Кинетика роста глубины нарушенного слоя при отжиге. Температура отжига, °С: 1 – 825; 2 – 850; 3 – 900; 4 – 980

отжиге в диапазоне температур 800–980°С простой эмпирической формулой

$$H_d = (10^{-4} \cdot T - 0,1)\sqrt{t}, \quad (3)$$

где значение H_d выражено в мм, температура отжига T – в градусах К, а время отжига t – в часах.

При дегидроксилировании тонкий поверхностный слой стремится к уменьшению в объеме, но поскольку он жестко связан с массивом стекла, вблизи поверхности возникают растягивающие внутренние напряжения, убывающие до нуля на глубине $\sim H_d$. Среднее значение этих напряжений в первом приближении можно считать не зависящим от глубины дегидроксилированного слоя и равным

$$\sigma = \frac{E\varepsilon}{2} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4)$$

где E – модуль Юнга кварцевого стекла; ε – относительная деформация кварцевого стекла при дегидроксилировании (для КУ-1 можно принять $\varepsilon \approx 10^{-3}$); τ – характерное время релаксации структуры кварцевого стекла.

Второй сомножитель в (4) учитывает процесс релаксации структуры кварцевого стекла, который идет при его отжиге параллельно с дегидроксилированием поверхности [4].

Возникающие напряжения в поверхностном слое могут привести к образованию поверхностных трещин. Поверхность механически обработанного кварцевого стекла всегда содержит линейные дефекты, являющиеся зародышами трещин. Условием развития

трещины является превышение внутренними напряжениями в материале некоторого критического значения $\sigma_{кр}$, которое в свою очередь зависит от протяженности линейного дефекта, т.е. от глубины дегидроксилированного поверхностного слоя H_d [5]

$$\sigma_{кр} = \frac{K_{кр}}{\sqrt{\pi H_d}}, \quad (5)$$

где $K_{кр}$ – критический коэффициент интенсивности. Для кварцевого стекла в первом приближении его величина может быть принята постоянной и составлять $5 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{м}^{1/2}$ [6].

По мере роста глубины дегидроксилированного слоя в ходе отжига, критическое напряжение $\sigma_{кр}$ уменьшается, и если в некоторый момент оно окажется меньше внутреннего напряжения, то на поверхности отжигаемого образца образуется трещина.

Таким образом, при отжиге кварцевого стекла КУ-1 на его поверхности протекают два параллельных процесса: 1) образование напряженного дегидроксилированного слоя, создающего условия для образования трещин; 2) релаксация структуры кварцевого стекла, сопровождающаяся релаксацией внутренних напряжений. В рамках модели, учитывающей эти два процесса, произведен расчет зависимости внутренних напряжений в дегидроксилированном слое и критического напряжения в этом слое от времени отжига при разной температуре.

На рис. 5 приведены результаты расчета значений внутреннего и критического напряжений в поверхностном слое образца, отжигаемого при темпе-

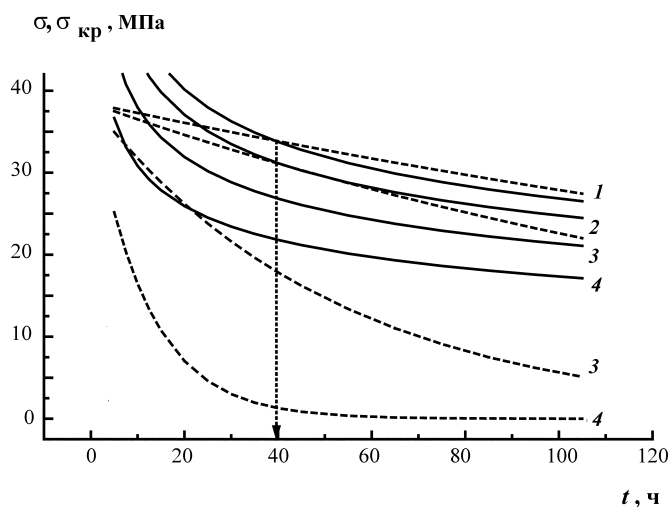


Рис. 5. Изменение внутренних напряжений в поверхностном слое (пунктир) и критического напряжения (сплошная линия) при отжиге. Температура отжига, °С: 1 – 825; 2 – 850; 3 – 900; 4 – 980

ратуре 825, 850, 900 и 980°C. Видно, что величина внутреннего напряжения, возникающего при отжиге кварцевого стекла КУ-1 при температуре 825°C, превышает критическое значение примерно через 40 ч отжига, в результате чего образуются поверхностные трещины. При температуре отжига 850°C и выше внутреннее напряжение в поверхностном слое всегда меньше критического, поэтому образование трещин маловероятно. Этот вывод подтверждается исследованием поверхности образцов, прошедших длительный отжиг при разных значениях температуры. На рис. 6, *а-в* представлены микрофотографии поверхности образцов из кварцевого стекла КУ-1, отожженных в течение 600 ч при температуре 825, 850 и 980°C. Поверхность образца, отожженного при 825°C (рис. 6, *а*), вся покрыта трещинами. На по-

верхности образцов кварцевого стекла КУ-1, отожженных при более высокой температуре просматриваются лишь отдельные дефекты, образовавшиеся, по-видимому, там, где имелись локальные напряженные зоны, созданные при механической обработке. Эффект трещинообразования, связанный с дегидроксигенированием поверхности, полностью отсутствует в «сухих» кварцевых стеклах. На рис. 6, *г* приведена микрофотография поверхности аналогичного по размерам образца, изготовленного из кварцевого стекла КС4В (с концентрацией ОН-групп около 1 ppm). Этот образец также отжигался в течение 600 ч при 825°C, однако после этого никаких поверхностных дефектов обнаружено не было.

На основании выполненных исследований можно заключить, что окончательный отжиг деталей, изго-

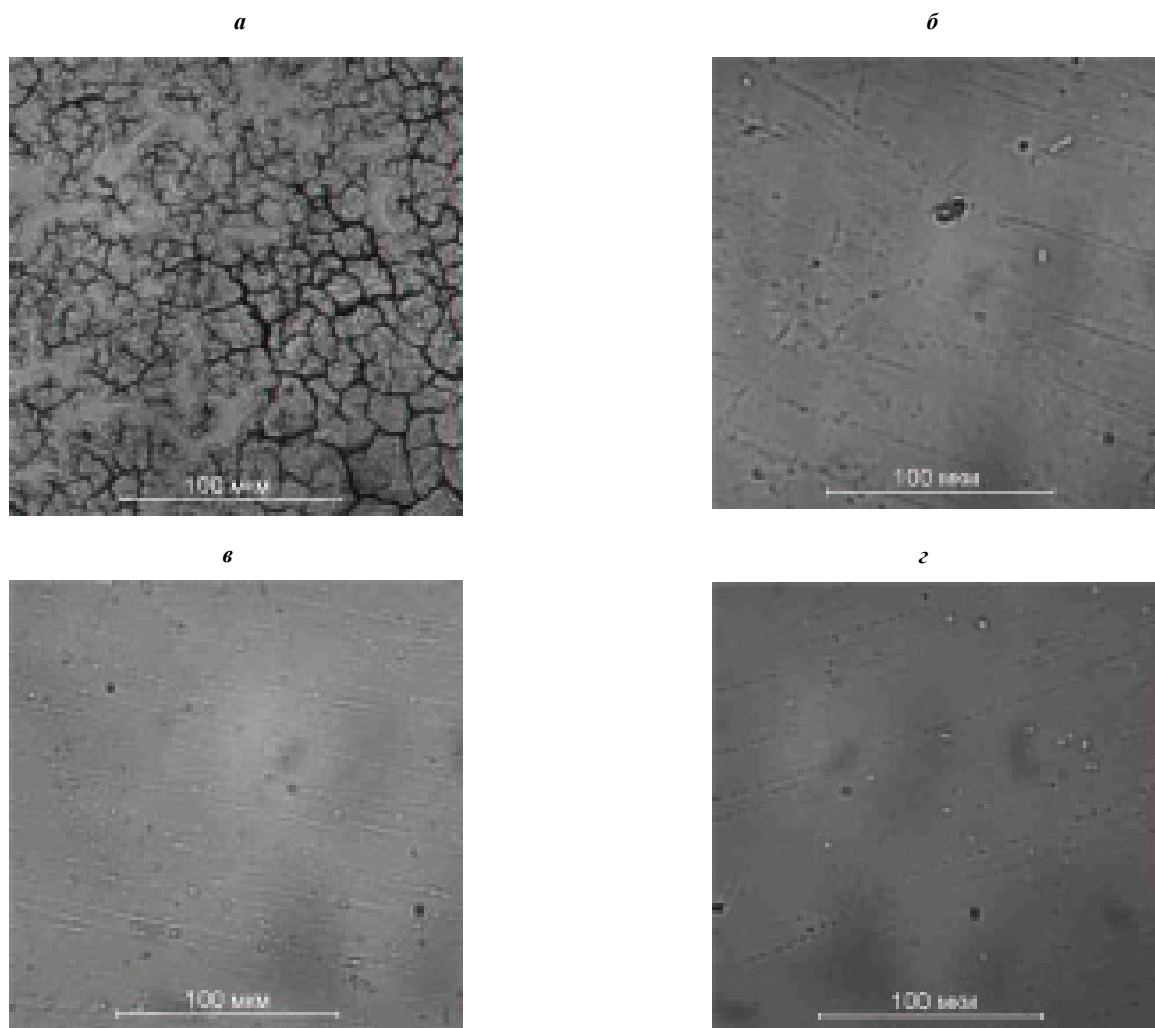


Рис. 6. Поверхность образцов из кварцевого стекла КУ-1 после отжига при температуре, °С: *а* – 825; *б* – 850; *в* – 980; *г* – поверхность образцов из кварцевого стекла КС4В при температуре отжига 825 °С

товленных из кварцевого стекла КУ-1, должен выполняться при температурах выше 850°C, в противном случае на их поверхности образуются трещины, что связано с дегидроксилированием кварцевого стекла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-02-92600-КО-А)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis K.M., Tomozawa M.* // J. Non-Crystalline Solids. 1995. **185**. P. 203.
2. *Kreisberg V.A.* // International Symposium on Glass Problems. Turkey. Istanbul. 4-6 September, 1996. Proc. **1**. P.185.
3. *Crank J.* The mathematics of diffusion. Oxford, 1975. P. 47.
4. *Матвеев В.А., Лунин Б.С., Басараб М.А.* Навигационные системы на волновых твердотельных гироскопах. М., 2008.
5. *Патрон В.З.* Механика разрушения: от теории к практике. М., 1990.
6. *Hibino Y. Sakaguchi S., Tajima Y.* //J. Materials Science Letters. 1983. **2**. N 8. P. 88.

Поступила в редакцию 22.04.08

DEHYDRATION AND FORMATION OF KU-1 SILICA GLASS SURFACE DEFECTS UNDER ANNEALING

B.S. Lunin, A.N. Kharlanov, S.E. Kozlov

(Division of Physical Chemistry)

Formation of KU-1 silica glass surface defects at annealing is considered. Based on experimental data obtained by annealing of silica glass samples in temperature range 800-980°C, it is showed that internal stress forming due to dehydration of surface zone is main cause of the surface defects. To determine the depth of this zone for different annealing conditions a formula is suggested. It shows that the internal stress is less than critical one and silica glass surface is not changed if annealing temperature is 850°C or more due to fast relaxation rate. Under lower annealing temperature the surface defects are formed in a few dozens of hours at annealing.

Key words: *silica glass, annealing, dehydration.*

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); *Козлов Сергей Евгеньевич* – студент 5-го курса химического факультета МГУ.