

---

---

## МЕХАНИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОДВЕРГНУТОГО ТОНКОМУ ОТЖИГУ

© 2023 г. С. Б. Еронько<sup>1</sup>, А. Е. Чмель<sup>2</sup>, \*, И. П. Щербаков<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Физико-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  $\text{SiCl}_4$  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 четыреххлоридного кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) 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  $\text{OH}^-$  (до 0.2 мас. %).

Образцы готовились в форме полированных пластин толщиной 2 мм. Пластины подвергались отжигу при температуре  $480^\circ\text{C}$  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  $\text{SiO}_2$ . 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  $1100\text{ см}^{-1}$ , относящейся к несимметричным валентным колебаниям в мостиковых группах  $\text{Si-O-Si}$  [5, 6].

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

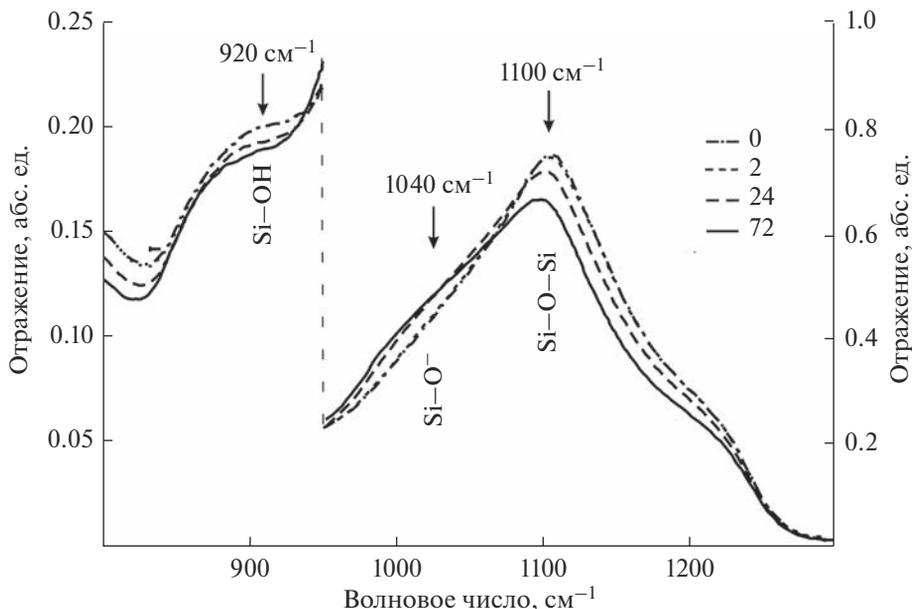


Рис. 1. ИК спектры отражения образцов до и после отжига продолжительностью 2, 24 и 72 ч.

### 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  $\sim 100$  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  $\epsilon$ , где  $N$  – число импульсов, энергия которых  $E$  выше величины  $\epsilon$ , принимающей последовательно значения  $A^2$  в импульсах, пришедших во время генерации АЭ (горизонтальная координата).

В полулогарифмических координатах распределения следуют соотношению:

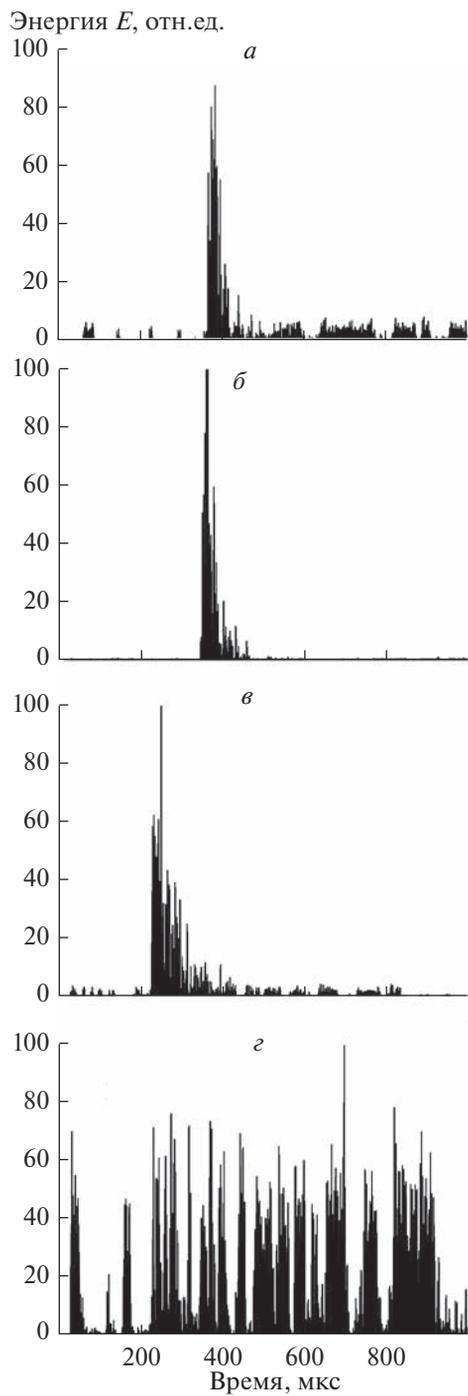
$$\lg N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon, \quad (1)$$

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 (*a*) и после проведения ТО в течение 2 (*б*), 24 (*в*) и 72 (*г*) ч.

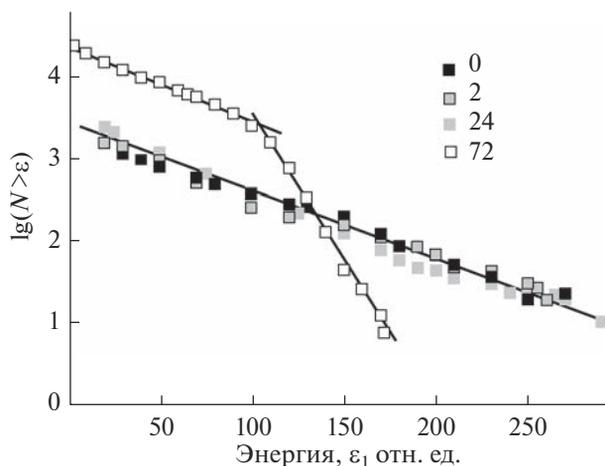


Рис. 3. Распределения энергии в импульсах АЭ, рассчитанные из временных серий, приведенных на рис. 2.

### 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

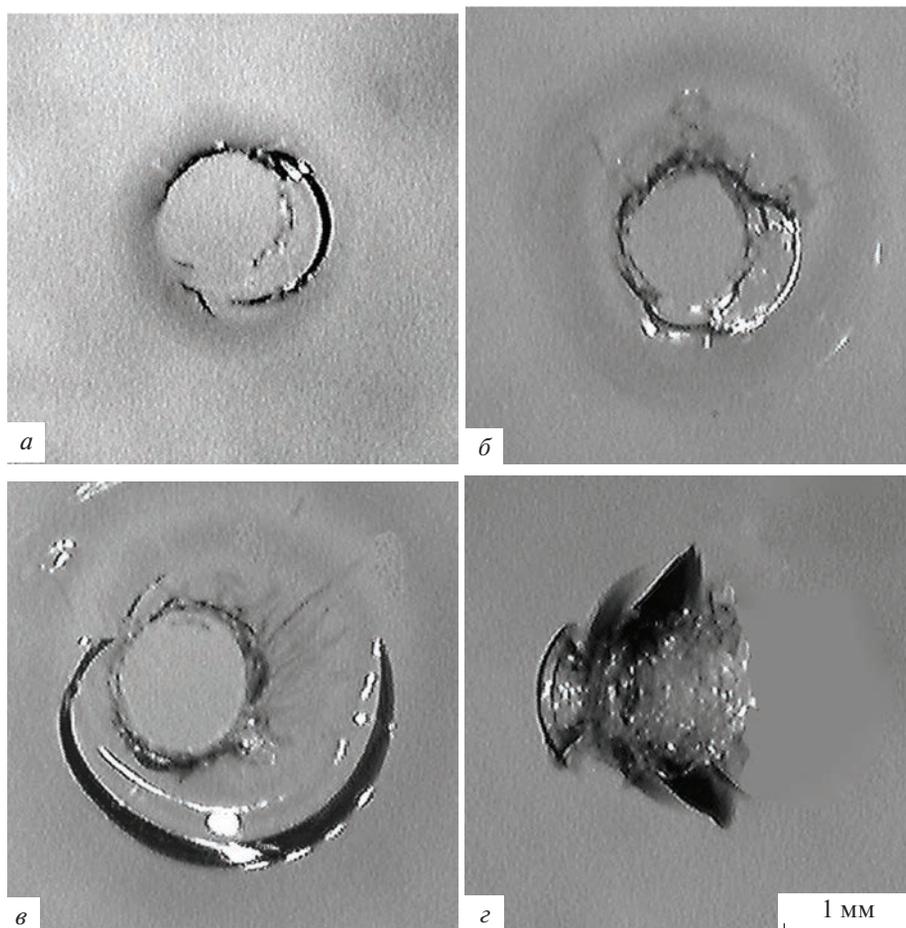
Отмеченные выше изменения в ИК спектре отражения в результате проведения ТО указывают на следующие процессы, протекающие в поверхностном слое кварцевого стекла с высокой концентрацией гидроксильных групп в результате термообработки.

Уменьшение интенсивности полосы  $920 \text{ см}^{-1}$  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  $1040 \text{ см}^{-1}$ , а интенсивность фундаментальной полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$  падает вследствие уменьшения связности силикатной сетки.

Часть немостиковых связей под действием температуры восстанавливаются. При этом низкочастотный сдвиг полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$  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  $\epsilon$  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  $\text{SiCl}_4$  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 CO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> heated glasses containing silver particles // J. Phys. Chem, Solids. 2004. V. 65. P. 1045–1052.
9. *Pontona S., Dhainaut F., Vergnes H., Samelot 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.