

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ МАРКИ КУ-1

А.Н. Брызгалов¹, П.В. Волков²

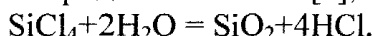
Исследовано влияние термической обработки на микротвердость кварцевых стекол марки КУ-1. Установлено, что в результате термической обработки при 1100 °С происходит увеличение микротвердости и повышается однородность. Данный факт объясняется изменением фазового состава поверхности – появлением рефлексов, относящихся к фазе кристобалита.

Ключевые слова: кварцевое стекло КУ-1, микротвердость, термическая обработка, рентгенофазовый анализ, кристобалит.

Введение

Известно, что кварцевое стекло обладает комплексом уникальных физико-химических свойств и широко применяется в таких отраслях, как светотехника, радиоэлектроника, химическое производство, авиационная, космическая техника и многих других. В настоящее время к характеристикам кварцевых стекол, применяемых для изготовления различных устройств прецизионного приборостроения, предъявляются все более жесткие требования, и одной из основных проблем является повышение прочностных характеристик и улучшение качественных показателей материала [1]. В процессе производства подобных устройств стекло подвергают термической обработке для повышения однородности и снятия внутренних напряжений, возникающих как в процессе стеклования, так и при механической обработке.

Стекло марки КУ-1 в промышленных масштабах синтезируют высокотемпературным гидролизом летучего SiCl₄ в водородно-кислородном пламени [2], получая при 1710 °С расплав:



Такие стекла характеризуются большим (~0,5 мол. %) содержанием гидроксильных групп ОН, ухудшающих как оптические, так и механические свойства [3, 4]. При механической обработке из-за неоднородности, «рыхлости» стекла происходит скалывание и растрескивание обрабатываемой поверхности.

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки на микротвердость кварцевого стекла для повышения прочности материала, необходимой при механической обработке.

Методика эксперимента

Образцы для исследования изготавливались в виде плоскопараллельных пластин размером 40×30×3 мм и порошка, растертого в агатовой ступке до размеров зерна 0,1 мкм.

Термическая обработка проводилась при трех различных температурах: 900 °С, 1000 °С и 1100 °С с изотермической выдержкой 5 ч. Для измерения и регулирования температуры применяли высокоточный регулятор температуры с погрешностью измерения и регулирования ±1 °С.

Измерения микротвердости проводились по стандартной методике ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3 с четырехгранной пирамидой Виккерса. Количество измерений для каждого образца составляло не менее 90 раз. Относительная погрешность измерения не превышала 10 %.

Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с Co K α -излучением. Съемка осуществлялась в угловом интервале 18°–48° со скоростью 1 град/мин в непрерывном режиме. Перед съемкой образцы вновь растирали в агатовой ступке, так как в результате термической обработки происходило их спекание.

При обработке полученных рентгенограмм применялась программа автоматизированного комплекса «Difwin». Расчет и индентификация рентгенограмм проводили, используя стандартную электронную базу данных порошковой дифрактометрии ICSD.

¹ Брызгалов Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский Государственный Педагогический Университет

E-mail: bryzgalovan@csru.ru

² Волков Петр Вячеславович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский Государственный Педагогический Университет

E-mail: peter-007@mail.ru

Результаты эксперимента и его обсуждение

В таблице представлены результаты изменения микротвердости образцов, обработанных при различных температурах. Измерения проводились от края пластины к центру с интервалом 100 мкм. Исследуемая область составила 9 мм. На рис. 1 представлены зависимости изменений микротвердости по поверхности исследуемых образцов.

Микротвердость образцов, обработанных при различных температурах

| Образец | $T, ^\circ\text{C}$ | $H, \text{кГс/мм}^2$ |
|-------------|---------------------|----------------------|
| №1 | 900 | 1017 ± 95 |
| №2 | 1000 | 1028 ± 99 |
| №3 | 1100 | 1043 ± 83 |
| №4 исходный | — | 1008 ± 81 |

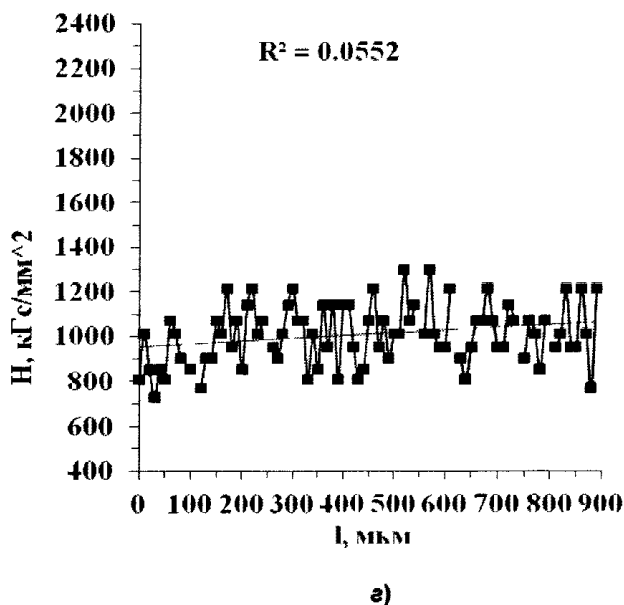
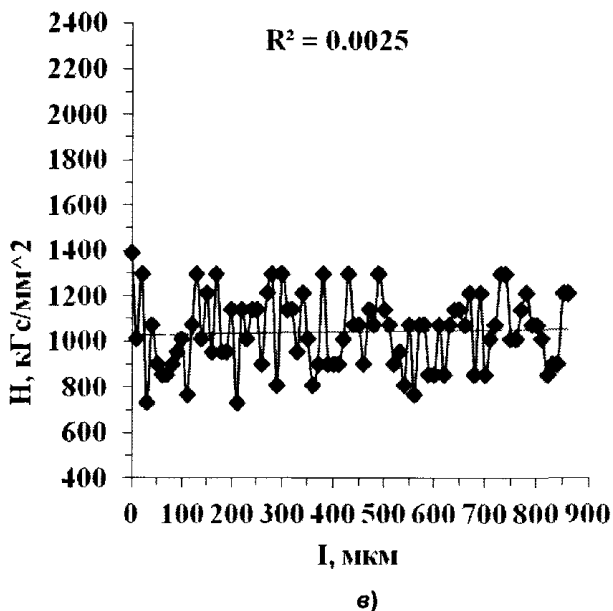
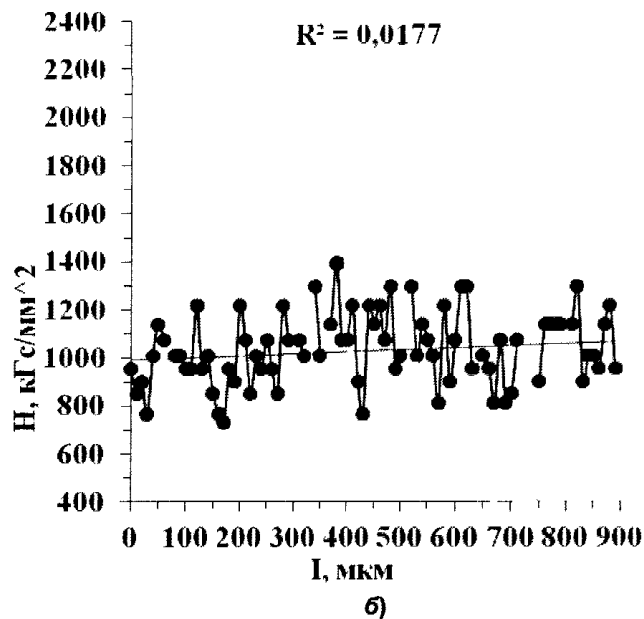
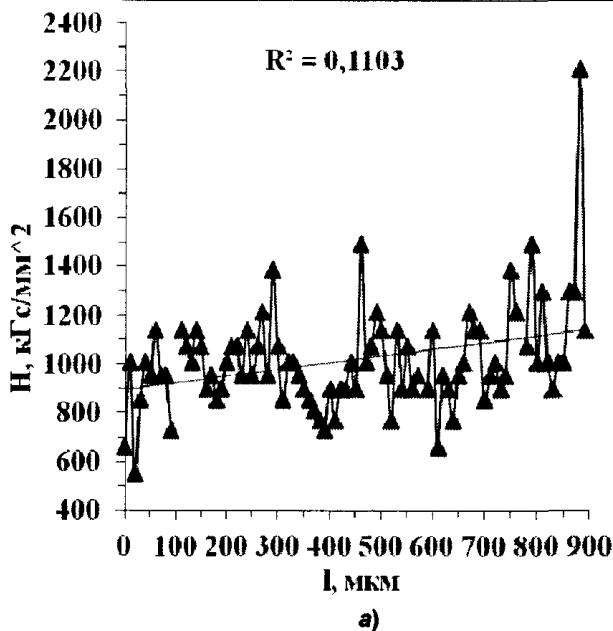


Рис. 1. Распределения микротвердости образцов, обработанных при температурах а) 900 °С, б) 1000 °С, в) 1100 °С, г) исходный

Значение квадрата смешанной корреляции для каждого образца рассчитывалось по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (H_i - \bar{H})^2}{\sum H_i^2 - \frac{H_i^2}{n}}$$

где H_i – микротвердость, \bar{H}_i – среднее значение микротвердости, n – количество итераций.

Данный параметр позволяет судить о степени рыхлости поверхности и его механических свойствах. Для образца, обработанного при температуре 900 °С (рис. 2, а), наблюдаем достаточно большое отклонение $R^2 = 0,1103$ от средней линии, что является признаком высокой рыхлости поверхности. При термической обработке образца 1000 °С (рис. 1, б) и исходного образца (рис. 1, в) отклонение составило $R^2 = 0,0177$ и $R^2 = 0,0552$ соответственно. Для образца, обработанного при 1100 °С, значение отклонения составило $R^2 = 0,0025$ (рис. 1, в).

При увеличении температуры отжига повышается микротвердость и уменьшается значение квадрата смешанной корреляции. Отсюда следует, что с увеличением температуры отжига поверхность образцов становится более однородной.

Для выяснения причины повышения микротвердости был проведен рентгенофазовый анализ [5]. На рис. 2 представлен график сравнения полученных рентгенограмм. Образец на рис. 2, в не подвергался термической обработке и являлся исходным. На рентгенограммах рис. 2, б, в, г наблюдается один рефлекс, характеризующийся межплоскостным расстоянием $d = 3,34 \text{ \AA}$. Отметим, что с увеличением температуры интенсивность данного рефлекса возрастает. Для образца, отожженного при 1100 °С (рис. 2, а), наблюдается дополнительный рефлекс, принадлежащий одной из модификаций SiO_2 – кристобалиту. Кристаллизация поверхности происходит за счет разрыва силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ [6], образовавшихся преимущественно во время выплавки кварцевого стекла. Поверхностный атом Si, имеющий одну разорванную связь, стремится к законченной тетраэдрической конфигурации, которая под воздействием температуры замыкается в силоксановый мостик $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

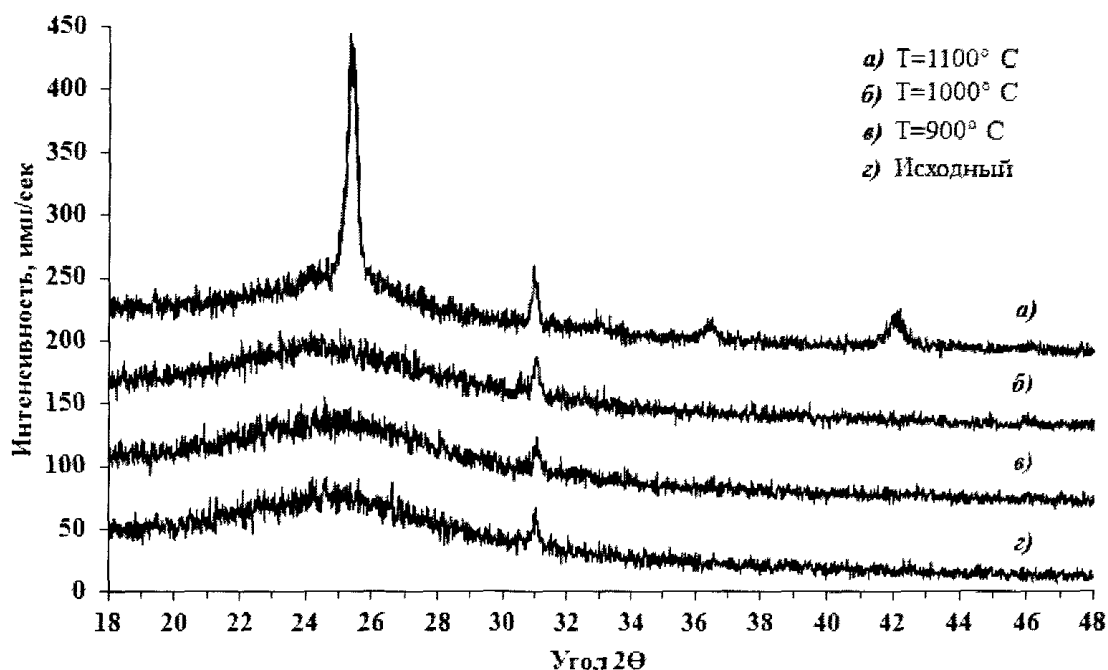


Рис. 2. График сравнения рентгенограмм исходного и термообработанных образцов

Отметим, что появление рефлекса относящегося к фазе кристобалита ярко выражено на образцах, приготовленных в виде порошка, в то время как на пластинах этот эффект проявляется слабо. Это связано с увеличением поверхности образцов при их измельчении. Данный факт свидетельствует о том, что процесс кристаллизации происходит преимущественно на поверхности.

Выводы

В работе исследовано влияние термической обработки на микротвердость стекла марки КУ-1. Установлено, что в результате отжига при температуре 1100 °С на поверхности происходит изменение фазового состава. В результате данного процесса увеличивается микротвердость и повышается однородность поверхности. Термическая обработка при 1100 °С может служить способом улучшения механических характеристик кварцевого стекла – увеличения его твердости и однородности, необходимого для качественной обработки изделий.

Литература

1. Brückner, R. Silicon Dioxide / R. Brückner // *Encyclopedia of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 18. – P. 95–131
2. Лeko, В.К. Свойства кварцевого стекла / В.К. Лeko, О.В. Мазурин. – М.: Наука, 1985. – 168 с.
3. Хоник, В.А. Стекла: структура и структурные превращения / В.А. Хоник // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 95–102.
4. Лунин, Б.С. Дегидрокселирование и образование дефектов поверхности кварцевого стекла КУ-1 при отжиге / Б.С. Лунин, А.Н. Харланов, С.Е. Козлов // *Вестник Московского университета. Серия 2 «Химия»*. – 2010. – Т. 51, № 1. – С. 43–47.
5. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное пособие / Л.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.
6. Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 в результате постсинтетической активации / С.А. Козлова, В.А. Парфенов, Л.С. Тарасова, С.Д. Кирик // *Журнал Сибирского Федерального университета. Серия «Химия»*. – 2008. – № 4. – С. 376–388.

INFLUENCE OF HEAT-TREATING ON MICROHARDNESS OF SILICA GLASS KY-1

A.N. Bryzgalov¹, P.V. Volkov²

The influence of heat-treating on the microhardness of the silica glass KY-1 is investigated. It is found out that the heat-treatment at 1100 °C increase in microhardness and the uniformity improves. This fact is explained by the change of the phase composition of the surface, namely by the appearance of reflexes, related to the phase of cristobalite.

Keywords: silica glass KY-1, microhardness, heat-treatment, X-ray analysis, cristobalite.

References

1. Brückner R. Silicon Dioxide. *Encyclopedia of Applied Physics*. 1997. Vol. 18. pp. 95–131.
2. Leko V.K., Mazurin O.V. *Svoystva kvartseвого стекла* (Properties of silica glass). Moscow: Nauka, 1985. 168 p. (in Russ.).
3. Khonik V.A. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*. 2001. Vol. 7, no. 3. pp. 95–102. (in Russ.).
4. Lunin B.S., Kharlanov A.N., Kozlov S.E. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2 «Khimiya»*. 2010. Vol. 51, no. 1. pp. 43–47. (in Russ.).
5. Mirkin L.I. *Rentgenostrukturnyy analiz. Spravochnoe posobie*. (X-ray structural analysis. Study guide). Moscow: Nauka, 1976. 328 p. (in Russ.).
6. Kozlova S.A., Parfenov V.A., Tarasova L.S., Kirik S.D. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Seriya «Khimiya»*. 2008. no. 4. p. 376–388. (in Russ.).

Поступила в редакцию 11 июня 2013 г.

¹ Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich is Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

E-mail: brizgalovan@cspu.ru

² Volkov Petr Vyacheslavovich is Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University

E-mail: peter-007@mail.ru