

УДК 539.67:621.315.592

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ ЮНГА ЧИСТЫХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

Б. С. Лунин, С. Н. Торбин

(кафедра физической химии)

**Экспериментально определены резонансным методом температурные зависимости модуля Юнга для шести сортов чистых кварцевых стекол в диапазоне температур  $-110...+300^\circ$ . Показано, что наличие в кварцевом стекле гидроксильных групп не приводит к существенным изменениям температурной зависимости модуля Юнга. Установлено отличие этих зависимостей для паросинтетических кварцевых стекол и стекол, наплавленных из кварцевой крупки, что указывает на различную степень упорядоченности их структуры.**

Интерес к акустическим свойствам чистых кварцевых стекол связан как с их широким практическим применением, так и с тем обстоятельством, что чистое кварцевое стекло является подходящим объектом для исследования структурных особенностей стеклообразного состояния.

Акустические свойства стеклообразного кремнезема изучены достаточно подробно. Температурную зависимость скорости звука и модулей упругости в кварцевом стекле исследовали в различных диапазонах температур и частот разными методами [1–8]. Эти исследования позволили экспериментально установить ряд особенностей ультразвуковых свойств кварцевого стекла, в частности, положительный температурный коэффициент скорости звука и модулей упругости. Маркс [1] измерил температурную зависимость модуля Юнга плавленного кварца, пирекса и обычного стекла резонансным методом на частоте 37 кГц в диапазоне температур  $-170...+1000^\circ$  С. Для кварцевого стекла был установлен линейный рост модуля Юнга с постоянным температурным коэффициентом. Мак-Скимин [2] проводил измерения скорости звука на частоте 20 МГц при низких температурах ( $-200...+40^\circ$ ), а Спинер [3] – при высоких (до  $1200^\circ$ ). Было обнаружено нелинейное поведение температурного коэффициента модуля Юнга как при высоких, так и при низких температурах.

В этих экспериментах использовали кварцевые стекла неуказанных марок. Между тем существуют марки кварцевых стекол, отличающиеся друг от друга способом изготовления, оптическими характеристиками и т.д. Логично ожидать проявления особенностей структуры и состава этих стекол в акустических характеристиках. Краузе [4] исследовал два типа кварцевых стекол, отличающихся содержанием гидроксильных групп, при температурах 4...330 К на частоте 20 МГц и пришел к выводу, что наличие ОН-групп влияет на скорость звука в кварцевом стекле. Это явление было обнаружено также и Фрезером [5], однако это влияние оказалось недостаточным,

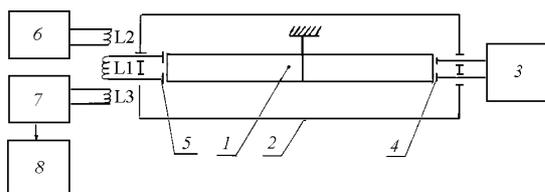


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

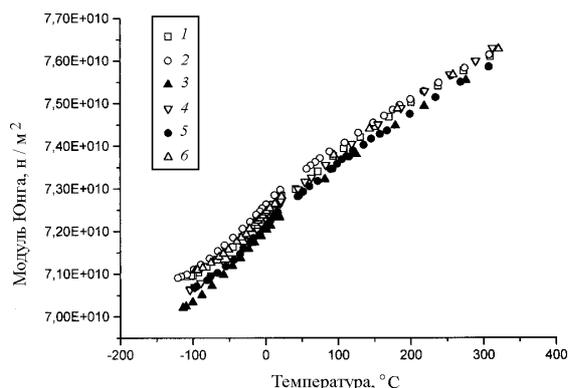


Рис. 2. Температурная зависимость модуля Юнга для различных марок кварцевых стекол: 1 – КВ, 2 – Р, 3 – КУ-1, 4 – Suprasil-300, 5 – КУВИ, 6 – КС4В

чтобы объяснить наблюдаемый в опытах разброс скоростей звука. В работе [6] были изучены импульсно-фазовым методом акустические характеристики кварцевых стекол нескольких отечественных марок. Несмотря на достаточно большой разброс значений температурного коэффициента, был сделан вывод об усилении температурной зависимости скорости звука при наличии структурной воды, присутствие которой обусловлено способом наплава кварцевого стекла.

Численное моделирование упругих свойств кварцевого стекла, проведенное в [7] на основе микроскопической модели случайной сетки, позволило объяснить температурную зависимость модуля Юнга наличием двух минимумов в потенциальной энергии взаимодействия атома кислорода с соседними атомами. С этой точки зрения температурный коэффициент модуля Юнга должен зависеть скорее от структурных особенностей кварцевого стекла, чем от присутствия гидроксильных групп.

Цель нашей работы состояла в экспериментальном определении и сравнении температурных зависимостей модуля Юнга при умеренных температурах для чистых кварцевых стекол, изготовленных по разным технологиям, содержащих и не содержащих ОН-группы, а также в определении факторов, влияющих на эту зависимость.

Измерения выполняли резонансным методом. Из исследуемого кварцевого стекла вырезали цилиндрический резонатор диаметром 17 мм и длиной около 100 мм. Для исследований были отобраны паросинтетические

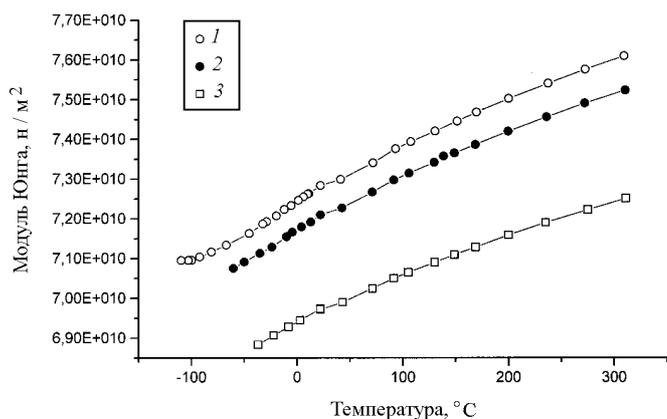


Рис. 3. Температурная зависимость модуля Юнга кварцевого стекла KV для различных частот колебаний,  $n$ : 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5

безводные кварцевые стекла КУВИ и Suprasil-300, кварцевое стекло КУ-1, содержащее значительное количество OH-групп, а также безводные кварцевые стекла, полученные наплавом из кварцевой крупки (KB, KC4В и экспериментальное стекло Р). Концентрации гидроксильных групп в исследованных кварцевых стеклах, определенные спектрально по интенсивности полосы поглощения  $3650\text{ см}^{-1}$ , приведены в таблице.

Марка Стекла	[ОН], моль/л	$E_0$ , н/м <sup>2</sup>	A, н/м <sup>2</sup> град	B, н/м <sup>2</sup> град <sup>2</sup>
КУ-1	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$7,20 \cdot 10^{10}$	$1,56 \cdot 10^7$	$9,56 \cdot 10^3$
Suprasil-300	$<10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{10}$	$1,59 \cdot 10^7$	$9,97 \cdot 10^3$
КУВИ	$4 \cdot 10^{-4}$	$7,21 \cdot 10^{10}$	$1,53 \cdot 10^7$	$10,64 \cdot 10^3$
Р	$10^{-2}$	$7,26 \cdot 10^{10}$	$1,44 \cdot 10^7$	$9,76 \cdot 10^3$
KB	$3 \cdot 10^{-2}$	$7,24 \cdot 10^{10}$	$1,44 \cdot 10^7$	$9,56 \cdot 10^3$
KC4В	$<10^{-5}$	$7,24 \cdot 10^{10}$	$1,45 \cdot 10^7$	$7,64 \cdot 10^3$

Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Исследуемый цилиндрический резонатор 1 подвешивали горизонтально в вакуумной термокамере 2 на петле из тонкой вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм. Плоскость подвеса проходит через геометрический центр резонатора и совпадает с узловой плоскостью колебаний. В резонаторе возбуждались продольные упругие колебания на основной резонансной частоте (около 27 кГц), и на 3-й и 5-й моде колебаний. Возбуждение колебаний осуществляли переменным электрическим полем, создаваемым парой емкостных электродов 4, на которые подавали напряжение от звукового генератора 3. Другая емкость, образованная второй парой электродов 5, входила в цепь колебательного контура L1. Для независимого возбуждения контура использовали высокочастотный генератор 6. Колебания торца резонатора приводили к изменению емкости контура, его резонансной частоты и соответственно к изменению напряжения на нем. Этот амплитудно-модулированный сигнал выделялся детектором 7 и измерялся частотомером 8.

Величину модуля Юнга  $E$  определяли по значению резонансной частоты  $f$  продольных колебаний. Для стержня, длина которого много больше диаметра, собственные частоты  $\omega_n$  низших мод колебаний рассчитывают в одномерном приближении, когда учитывается только деформация вдоль оси стержня. Выражение для них хорошо известно:

$$\omega_n = n \cdot \pi \cdot v / L,$$

где  $v$  – скорость звука в кварцевом стекле;  $L$  – длина цилиндрического резонатора;  $n$  – номер моды.

Откуда

$$E = 4 \cdot \rho \cdot f^2 \cdot L^2 / n^2,$$

где  $\rho$  – плотность кварцевого стекла ( $2,2 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$ ).

Исследования проводили в диапазоне температур от  $-110$  до  $+300^\circ$ . На рис. 2 показаны полученные экспериментальные результаты. Каждый набор точек аппроксимировался квадратным уравнением вида

$$E = E_0 + A \cdot t - B \cdot t^2.$$

Значения величин  $E_0$ ,  $A$  и  $B$  приведены в таблице. Эти данные показывают, что наличие в кварцевом стекле гидроксильных групп не вызывает существенных изменений температурной зависимости модуля Юнга. Для паросинтетических стекол и для кварцевых стекол, изготовленных путем наплава из кварцевой крупки, эти зависимости различаются. Коэффициент  $A$  (именно он определяет температурную зависимость модуля Юнга при средних температурах) для паросинтетических стекол выше примерно на 8%, чем для остальных, независимо от содержания структурной воды. Это обстоятельство указывает также на то, что структура этих двух групп кварцевых стекол несколько отличается: структура паросинтетических стекол по-видимому более соответствует случайной сетке, поэтому концентрация двухуровневых систем в них выше и аномальное поведение ультразвуковых свойств проявляется более ярко. Структура стекол, наплавленных из кварцевой крупки, имеет очевидно большее количество фрагментов, отличающихся по структуре от случайной сетки. Структура этих фрагментов соответствует неокончательно разупорядоченным кристаллитам исходной шихты для плавки. Значение модуля Юнга при  $0^\circ$  (параметр  $E_0$ ) оказывается выше и ближе к его значению для кристаллической структуры.

Считая вклад двухуровневых систем в аномальное поведение модуля Юнга основным, следует ожидать его зависимости не только от температуры, но и от частоты. На рис. 3 показана зависимость  $E(t)$ , полученная для резонатора из кварцевого стекла KV для трех низших мод колебаний цилиндрического резонатора. Значения резонансной частоты при  $0^\circ$  для 1-й, 3-й и 5-й мод составляли 26,1; 77,9; 127,7 кГц соответственно. Как известно, повышение частоты приводит к сдвигу низкотемпературного пика структурной релаксации в сторону высоких температур и к усилению эффектов, связанных с движением атома кислорода в двухуровневой системе. Значительный сдвиг зависимостей  $E(t)$ , показанный на рис. 3, указывает на определяющую роль двухуровневых систем в температурной зависимости модуля Юнга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marx J.W., J.M.Sivertsen // J. Appl. Phys. 1953. 24. P. 81.
2. McSkimin H.J. // J. Appl. Phys. 1953. 24. P. 988.
3. Spinner S. // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. 45. P. 394.
4. Krause J.T. // J. Appl. Phys. 1971. 42. P. 3035.
5. Fraser D.B. // J. Appl. Phys. 1968. 39. P. 5868.
6. Горальник А.С., Кульбицкая М.Н., Михайлов И.Г. // Акустический журнал. 1972. XVIII. С. 391.
7. Скрипников В.А., Санин В.Н., Балашов Ю.С. // Физика и химия стекла. 1979. 5. С. 675.
8. Кульбицкая М.Н., Шутилов В.А. // Акустический журнал. 1976. XXII. С. 793.

Поступила в редакцию 28.09.99