

УДК 666.11.01

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОДВЕРГНУТЫХ ХИМИЧЕСКОМУ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОМУ ТРАВЛЕНИЯМ

Волков П.В., Брызгалов А.Н.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», Челябинск, Россия (454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69), e-mail: peter-007@mail.ru

В работе проведено исследование микроструктурных модификаций кварцевых стекол КУ-1, полученных гидролизом тетрахлорида кремния в водородно-кислородном пламени, отличаемых высокой химической чистотой, отсутствием мелкозернистой неоднородности и значительным содержанием гидроксильных групп. Предварительно механически обработанные поверхности стекол подверглись мягкому химическому травлению во фториде аммония с применением ультразвуковой ванны для более равномерного травления и удаления продуктов реакции и глубокому гидротермальному травлению в автоклаве с применением раствора гидроксида калия. Химическое травление в среде NH_4F , в отличие от плавиковой кислоты, является более щадящим и не разрушающим материал вглубь. Методом гидротермального травления, обладающего хорошей селективностью и высокой чувствительностью, в среде KOH выявлена субструктура кварцевого стекла – глобулярное строение. Приведена методика и анализ вышеуказанных видов травления.

Ключевые слова: кварцевое стекло, субструктура, оптическая микроскопия, дефект, химическое травление, гидротермальное травление.

THE INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE OF THE VITREOUS SILICA SURFACE BY CHEMICAL AND HYDROTHERMAL ETCHING

Volkov P.V., Bryzgalov A.N.

Chelyabinsk State Pedagogical University, Chelyabinsk, Russia (454080, Chelyabinsk, Lenin av., 69), e-mail: peter-007@mail.ru

Microstructural modifications of vitreous silica QU-1 are investigated in this paper, obtained by hydrolysis of silicon tetrachloride in a hydrogen-oxygen flame, has a high chemical purity, absence of fine-grained heterogeneity and a high content of hydroxyl groups. Pre-machined surface of vitreous silica were subjected to mild chemical etching in ammonium fluoride using an ultrasonic bath for a more uniform etching and removal of reaction products and the deep hydrothermal etching in an autoclave with potassium hydroxide solution. Chemical etching in NH_4F in contrast to the hydrofluoric acid is more gentle and non-destructive material in depth. The substructure of vitreous silica - globular structure is revealed in KOH by hydrothermal etching method, which has good selectivity and high sensitivity. The technique and analysis of the above types of etching are presented.

Keywords: vitreous silica, substructure, optical microscopy, defect, chemical etching, hydrothermal etching.

Введение

Экспериментальное исследование и теоретическое описание структуры и свойств стекол являются необходимыми как для развития теории конденсированного состояния, в частности для решения проблемы природы стеклообразного состояния вещества, так и для решения целого ряда прикладных задач по разработке новых материалов и технологических процессов в производстве стекла. Несмотря на длительность и интенсивность изучения силикатных стекол и расплавов, получивших отражение в многочисленных работах российских и зарубежных исследователей, проблемы стеклообразования, строения, обработки стекол с их физико-химическими свойствами во многом остаются далеки от окончательного решения.

Известно, что кварцевое стекло является полиморфным, и в процессе получения кремнеземом проходит несколько фазовых состояний, которым соответствует определенная температура и структура [6]. Кроме того, из всех существующих стекол оно является самым тугоплавким – для его получения требуется температура выше 1700 °С. Основным элементом модификаций кремнезема является кремний-кислородный тетраэдр SiO₄ с прочными ковалентными связями, для разрушения которых требуется температура свыше 2000 °С. Во всех случаях кремний-кислородные тетраэдры сохраняются как в переходных системах, так и в свободном состоянии в расплаве. Поэтому кварцевое стекло в зависимости от физико-химических условий следует рассматривать, скорее, как не полностью аморфное, а как сложное частично кристаллическое тело.

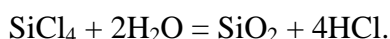
Считается, что основным веществом, активно взаимодействующим со стеклом и кварцем, является плавиковая кислота. Так, например, в работах [5; 9] авторами проведены электронно-микроскопические исследования кварцевых стекол, подвергнутых травлению в парах раствора плавиковой кислоты, непосредственно в растворе плавиковой кислоты и в кипящей щелочи. Однако применение HF отрицательно влияет на структуру стекла и его свойства, поскольку за счет высокой скорости и активности процесса травления происходит глубокое разрушение материала. Нарушается глобулярность поверхности – субструктура, влияющая, в частности, на упругие механические свойства стекла.

Цель исследования

Разработка альтернативных более информативных методов травления для выявления субструктуры и дефектов кварцевого стекла за счет изменения химических и термодинамических параметров.

Материал и методы исследования

Исследования проводились со стеклами КУ-1 в виде пластин 20×20 мм и толщиной 3 мм, синтезированных методом высокотемпературного гидролиза SiCl₄ в факеле водородно-кислородного пламени по реакции:



Применялись методы оптической микроскопии с использованием микроинтерферометра МИИ-4, химическое и гидротермальное травления для выявления субструктуры и различных дефектов стекла: газовых пузырей, макровключений, нарушений поверхности абразивным инструментом и т.п.

Для оценки возможного влияния механической обработки [1] на субструктуру исследования проводились как на полированных, так и на свежих сколах образцов, имеющих зеркальную поверхность.

Технология процесса травления состояла из следующих операций.

- Предварительная механическая подготовка поверхности.

Кварцевое стекло относится к хрупким материалам, и потому процессы шлифовки и полировки происходят в результате взаимодействия абразивных зерен с обрабатываемой поверхностью, что сопровождается зарождением, развитием трещин и откалыванием микрочастиц обрабатываемого материала. Для уменьшения шероховатости обрабатываемой поверхности после каждой операции абразивной обработки целесообразно последовательно уменьшать размер абразивных зерен (асимптотическая обработка). Таким образом, на каждой стадии обработки удаляется поверхностный слой, затронутый на предыдущей операции, и формируется слой, характерный для данной стадии обработки с меньшим размером абразивных зерен [8].

- Обезжиривание растворами ацетона, спирта с использованием ультразвуковой ванны (УЗВ).
- Промывка в дистиллированной воде с использованием УЗВ.
- Травление.
- Промывка в дистиллированной воде с использованием УЗВ.
- Сушка.

Химическое травление проводилось при $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствором 20% NH_4F в ультразвуковой ванне в течение ~ 15 мин. для непосредственно процесса травления и удаления продуктов травления. Использование ультразвуковой ванны имеет преимущество по сравнению с обычными механическими способами очистки, заключающееся в более равномерном травлении за счет быстрого удаления продуктов травления.

Суть гидротермального метода травления заключалась в следующем. Кварцевое стекло помещалось в стальной автоклав, залитый на $\sim 80\%$ раствором 40% КОН. Затем автоклав герметично закрывался и помещался в печь, предварительно нагретую до $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура выдержки в рабочем состоянии определяется условиями снятия нарушенного слоя и в нашем случае для глубокого травления составляла ~ 1 час без учета нагревания печи и автоклава.

Результаты исследования и их обсуждение

Химическое травление в растворе NH_4F обладает как травящими, так и полирующими свойствами. Время травления зависит от степени механической обработки, т.е. толщины нарушенного слоя. В результате происходит постепенное снятие дефектных слоев до

ненарушенного материала. На рис. 2 представлена примерная структура поверхностного слоя стекла [7].

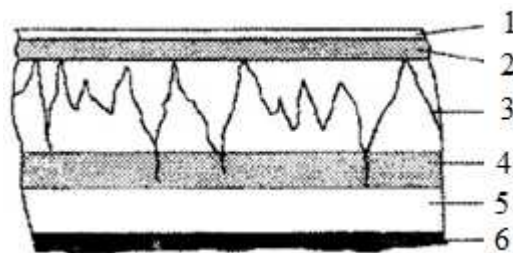


Рис. 2. Структура поверхностного слоя кварцевого стекла:

1 – адсорбционный слой; 2 – вязкая зона, возникающая при полировке; 3 – микрорельеф; 4 – глубокие трещины; 5 – деформированная зона; 6 – ненарушенный материал.

На рис. 3 приведен результат химического метода травления, который характеризуется равномерно распределенной мелкочаеистостью.

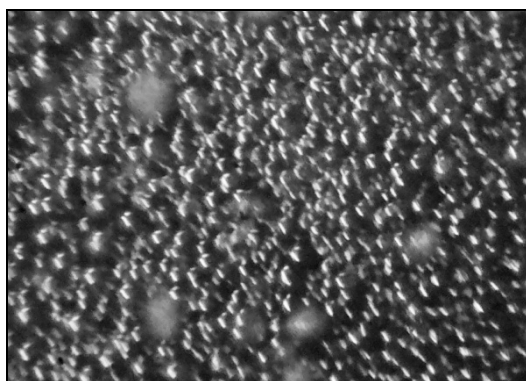


Рис. 3. Результат химического метода травления кварцевого стекла ×500.

Однако этот результат, скорее всего, следует считать идеальным, поскольку, помимо ячеек, возможно проявление дефектов [2; 3] (рис. 4).

Газовые примеси являются в высокочистых кварцевых стеклах основными по количеству и формируют реальную дефектную структуру стекла и тем самым существенным образом влияют на структурные характеристики, физико-химические свойства и на эксплуатационные параметры.

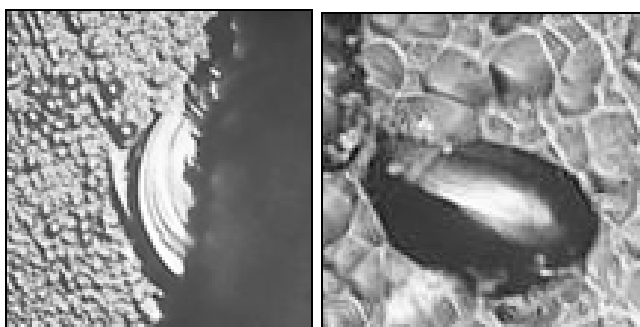


Рис. 4. Дефекты кварцевого стекла: слева – технологический дефект (скол);
справа – газовая примесь на фоне субструктуры.

Вхождение газовых примесей в структуру стекла связано как с наличием газожидких примесей в исходном сырье, так и с технологией наплавления кварцевого стекла за счет взаимодействия кремнеземной матрицы с газовой атмосферой и конструкционными материалами во время плавления. Газовые примеси в кварцевом стекле содержатся как в матрице стекла, так и в пузырьках. Сохранению и локализации этих примесей в стекле способствует высокая вязкость расплава, исключающая возможность конвекции диффузии и удаления растворенных газов. Состояние стекла и его субструктура определяются начальной температурой и временем стеклования при охлаждении расплава, а разница в плотностях исходного сырья и полученного из него стекла заполняется газовыми примесями.

Гидротермальное травление проводится в химическом растворе в условиях высоких температур и давлений и имеет ряд преимуществ перед химическим травлением. Метод обладает хорошей селективностью, высокой чувствительностью к неоднородностям стекла и достаточной воспроизводимостью результатов. Результатом глубокого гидротермального травления является однородная субструктура с размерами глобул 10–100 мкм (рис. 5).

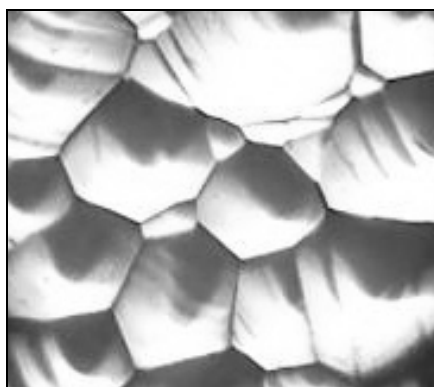


Рис. 5. Гидротермальное травление кварцевого стекла ×500.

Определяющим фактором качества стекла является субструктура, которая образуется в результате перераспределения энергии в процессе стеклования расплава: диссипативная энергия рассеивается на дефектах и в окружающую среду, а внутренняя – в результате низкой теплопроводности материала сохраняется и распределяется непосредственно в расплаве, образуя ячеистость.

Заключение

Поверхностные дефекты возникают при механической обработке изделий. Ее следует проводить несколькими абразивными инструментами асимптотически: сначала

крупнозернистым, а затем постепенно переходить к мелкозернистому. При этом образуется слабо нарушенный поверхностный слой, который затем удаляется травлением.

Модифицированным методом химического и гидротермальным травлениями выявлена субструктура и дефекты кварцевого стекла в виде газовых пузырей, образующихся в период плавки. Их наличие и класс регламентируются [4]. Одним из главных требований к стеклу для производства качественных изделий является однородная ячеистая субструктура: с уменьшением размера ячеек возрастают упругие механические свойства поверхности материала.

Список литературы

1. Волков П.В. Некоторые особенности механической и химической обработок поверхности силикатного стекла / П.В. Волков, А.Н. Брызгалов, Д.Е. Живулин // Вопросы естественных наук: биология, химия, физика : мат. Междунар. заочной науч.-практ. конф. (04 апреля 2012 г.). – Новосибирск : Сибирская ассоциация консультантов, 2012. – С. 134-138.
2. Волков П.В. О совершенстве кварцевого стекла / П.В. Волков, А.Н. Брызгалов // Тезисы докладов Двенадцатой всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12). – Екатеринбург : Типогр. «Уральский центр академического обслуживания», 2011. – С. 106.
3. Волков П.В. Структура и дефекты кварцевого стекла марки КУ-1 / П.В. Волков, А.Н. Брызгалов, Д.Е. Живулин // Достижения и перспективы естественных и технических наук : мат. I Междунар. науч.-практ. конф. – Ставрополь : Центр научного знания «Логос», 2012. – С. 167-170.
4. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. – М. : ИПК «Издательство стандартов», 1999. – 31 с.
5. Козлова М.А., Шконда П.А. Структура поверхности кварцевого стекла, подвергнутой длительному травлению HF // Физ. и хим. стекла. – 1987. – Т. 13. – № 2. – С. 247-251.
6. Леко, В. К. Свойства кварцевого стекла / В.К. Леко, О.В. Мазурин. – Л. : Наука, 1985. – 166 с.
7. Лунин Б.С. Физико-химические основы разработки полусферических резонаторов волновых твердотельных гироскопов. – М. : Изд-во МАИ, 2005. – С. 111.
8. Маслов В.П. Микро- и нанотехнологии соединения прецизионных деталей оптико-электронных приборов // Доклады участников V Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». Вісник УМТ № 1 (2). – респ. Крым, Украина. – 2009. – С. 18-35.

9. Тотеш А.С. Исследование микроструктуры травленных поверхностей // Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1952. – Вып. 24. – С. 70-78.

Рецензенты

Викторов Валерий Викторович, д.х.н, профессор кафедры общей и теоретической физики, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», г. Челябинск.

Толчев Александр Васильевич, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой общетехнических дисциплин, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», г. Челябинск.