

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ И ПРОЦЕССА ИХ РЕЛАКСАЦИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Ал.И.Кустов, И.А.Мигель, Ан.И.Кустов*

Воронежский военный авиационный инженерный институт

394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков 27

**Воронежский государственный университет*

394693, г. Воронеж, Университетская пл. 1

e-mail: andrej_kustov@phys.vsu.ru

Применены акустомикроскопические методы исследований для определения значений скоростей акустических волн в стеклах. Получены зависимости величин скоростей от состава, способов обработки и состояния поверхности. Показана связь определяемых параметров с прочностью стекол.

Стекла – хрупкие, обычно изотропные, материалы. Они чувствительны к внешним воздействиям. Все эти воздействия оказывают влияние прежде всего на приповерхностные слои, толщина которых варьируется в зависимости от степени и продолжительности обработки. В результате этого влияния прочность стекол может изменяться в достаточно широких пределах из-за различий активности концентраторов микронапряжений. Для большинства стеклообразных материалов прочность определяется их внутренним строением, фазовым составом, механизмами трансформации напряжений, зарождения и развития микротрещин. Известно, что при превышении критических значений локальных напряжений $\sigma^* \approx (0,1 \div 0,3)E$ (где E – модуль упругости), в материале зарождается микротрещина, которая может быстро расти при превышении напряжений у ее края пороговых значений. В связи с современными задачами в области материаловедения стекол актуальна разработка новых неразрушающих методов исследования, позволяющих изучать возможно широкий спектр характеристик и их релаксацию, как с точки зрения строения, так и его влияния на физико-механические и иные свойства. К таким методам и относится высокочастотная дефектоскопия, основанная на применении сканирующего акустического микроскопа (САМ).

Экспериментальные и теоретические основы методов

Основы используемых в работе акустомикроскопических методов (визуализации и $V(Z)$ -кривых) достаточно полно изложены в работах [1–4]. Суть их заключается в облучении поверхности образца акустической волной мега- или гигагерцевого диапазона. Отраженный сигнал несет в себе информацию об особенностях механических свойств изучаемой области и может быть использован для формирования полутонного телевизионного изображения или для получения характерной зависимости выходного сигнала V на пьезопреобразователе от расстояния Z облучатель – поверхность объекта. $V(Z)$ -кривая имеет для каждого материала строго определенную форму, по которой можно судить об упругих свойствах отражающей поверхности [3]. По главному и смещенному

максимумам можно судить о рассеянии или поглощении энергии акустических волн (АВ) в исследуемой области образца, а по интервалу ΔZ_N осцилляций, лежащих правее этих максимумов, рассчитывать скорости поверхностных акустических волн (ПАВ) и другие характеристики. Для расчета $V(Z)$ -кривых для различных материалов используется метод Фурье-преобразований, с помощью которого луч раскладывается в угловой спектр плоских волн. Этот угловой спектр [5] симметрично распределен около нормали к межфазной границе, так как направление соответствует оси луча в эксперименте.

Если рассматривать выходной сигнал как результат интерференции отличных по фазе зеркально отраженных и переизлученных под углом θ_R волн, разность фаз периодически меняется, а $V(Z)$ -кривая имеет осциллирующий характер. Этот подход, называемый обычно лучевым [6], часто используется для расчета значений скорости v_R ПАВ. Это обусловлено существующей зависимостью расстояния ΔZ_N между максимумами $V(Z)$ -кривой и величиной v_R

$$\Delta Z_N = \frac{v_L}{2f} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{v_L}{v_R} \right)^2} \right)^{-1},$$

где f – рабочая частота акустического микроскопа. Получая $V(Z)$ -кривую на телевизионном экране и проводя измерения ΔZ_N с точностью $\sim 10^{-7}$ м, можно определять значения v_R с погрешностью $\sim 0.5\%$. Применение более совершенных устройств сканирования поверхности уже сегодня позволяет повысить точность измерений v_R еще на порядок.

Как известно из теории упругости [7], для аморфных слабо деформированных материалов скорости продольных v_L , поперечных v_S и поверхностных v_R акустических волн определяются следующими соотношениями:

$$v_L = \sqrt{\frac{E}{\rho_S}} \cdot \sqrt{\frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad v_S = \sqrt{\frac{G}{\rho_S}} = \sqrt{\frac{E}{\rho_S}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2(1+\nu)}},$$

$$v_R = v_S \cdot \frac{0,87 + 1,12 \cdot \nu}{1 + \nu},$$

где ν – коэффициент Пуассона; ρ_S – плотность материала образца; E – модуль Юнга; G – модуль сдвига данного материала. После соответствующих преобразований получим

$$E = v_R^2 \cdot \frac{2\rho_S(1+\nu)^3}{(0,87 + 1,12 \cdot \nu)^2}, \quad G = v_R \cdot \rho_S \left[\frac{1+\nu}{0,87 + 1,12 \cdot \nu} \right]^2.$$

Таким образом, если известна плотность ρ_S образца и его коэффициент Пуассона, значения упругих модулей E и G могут быть определены путем измерения скоростей ПАВ. В случае сильно анизотропного материала необходимо использовать цилиндрическую акустическую линзу и соответствующие поправки в расчетные формулы. Исследования проводились по двум выбранным направлениям — визуализации и определения значений v_R и E материалов.

Экспериментальные исследования и результаты

Основные задачи экспериментальной части заключались в следующем: отработать методику определения локальных и аксиальных упругих характеристик стекол и рассмотреть влияние на эти характеристики состава, строения и параметров обработки стекол.

Экспериментальные и теоретические основы методов высокочастотной дефектоскопии изложены во вступительной части достаточно полно. Для определения значений скоростей акустических волн (АВ) в изучаемых образцах использовался метод $I(Z)$ -кривых [1,2]. По известной методике [3] рассчитывалась величина скорости v_R поверхностных акустических волн. В зависимости от поставленной задачи можно было находить флуктуации локальных значений плотности материала или его упругих модулей.

В качестве объектов исследований были выбраны кристаллический и плавный кварц и стекла различных составов. На бинарных стеклах $\text{SiO}_2 - \text{PbO}$ рассматривалась возможность определения по величине v_R значений упругих модулей, имеющих корреляционную зависимость с процентным содержанием PbO . После определения ΔZ_N по $I(Z)$ -кривой при известных значениях плотности для соответствующих партий образцов были рассчитаны величины v_R , v_l , v_s , а также E и G . Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рис. 1.

Т а б л и ц а 1.

N партии	%PbO	$\rho \cdot 10^3$ (кг/м ³)	$v_s \cdot 10^3$ (м/с)	$v_l \cdot 10^3$ (м/с)	$v_R \cdot 10^3$ (м/с)	$E \cdot 10^9$ Па	$G \cdot 10^9$ Па
1	20	3,34	2,66	4,44	2,43	57,60	23,60
2	30	4,25	2,42	4,04	2,21	60,80	24,90
3	40	4,86	2,30	3,84	2,10	63,10	25,80
4	50	5,70	2,16	3,61	1,98	65,30	26,70

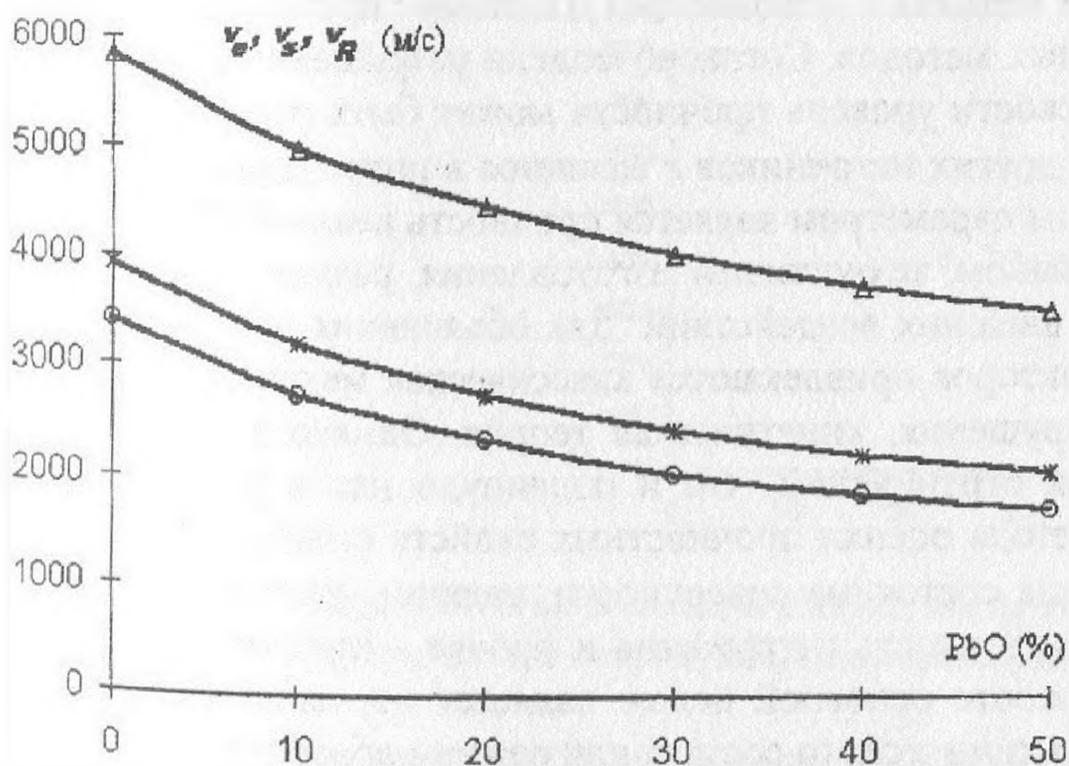


Рис.1. Скорости продольных (v_l), поперечных (v_s) и поверхностных (v_R) волн как функция состава стекол с основой SiO_2 .

Как видно из представленных результатов, изменение процентного содержания примеси на 10% вызывало изменение значений скоростей на 4-10% и изменение упругих констант на 4 - 6%. Эти изменения монотонны и лежат явно за интервалом погрешностей, составлявших в экспериментах не более 1%.

Полученные результаты, по крайней мере, качественно совпадают с известными выводами о чувствительности упругих модулей к изменению плотности стекла, обусловленному различными причинами. Для изотропных веществ, которыми являются и силикатные стекла, справедливо соотношение:

$$\ln E = -k \ln V + c,$$

где E — модуль упругости; $k = 4$; V — удельный объем, занимаемый катион-анионной парой. Для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ при содержании 10, 20, 30% Li_2O , практичес-

кое увеличение E составило 6, 12, 15% соответственно. Расчет по приведенному выше выражению дает изменения в 16, 32 и 78%. Полученные различия могут быть объяснены сравнительно малой по сравнению с размерами образца толщиной модифицированного слоя. Вторая серия проведенных экспериментов была связана с определением с помощью САМ влияния на E приповерхностных слоев стекол, времени их обработки в расплаве KNO_3 при 730К. Состав испытываемых стекол и рассчитанные по величине ν_R значения модуля упругости (на 10^{10} Па) приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2.

N	Состав стекла	Время обработки (в часах)			
		0	30	60	120
1	71,6SiO ₂ -10,3B ₂ O ₃ -0,9BaO-6,3K ₂ O-10,7Na ₂ O	6,85	6,96	7,08	7,02
2	72,7SiO ₂ -13,3Na ₂ O-3,1MgO-9,2CaO-0,125Fe ₂ O ₃ -1,4Al ₂ O ₃ -0,34SO	7,60	7,65	7,80	7,88

Рассчитанные значения демонстрируют медленный рост E при увеличении времени обработки от 0 до ~100 часов и чувствительность к этому процессу $V(Z)$ -метода.

С помощью предлагаемых методов можно оценивать прочность стекол. Теоретическая прочность характеризуется величиной критического напряжения, приложенного к идеальному телу в условиях квазистационарной нагрузки. Для расчета значений теоретической прочности необходимо иметь информацию о строении материала и потенциалах межатомного взаимодействия. Получить эту информацию для такого сложного материала как стекло современными методами невозможно. Поэтому проводят оценку прочности с помощью приближенных методов. Согласно модели разрушения в результате диссоциации на атомные плоскости уровень прочности может быть оценен выражением $\sigma_{кр} = \kappa E$, где $\kappa = 1/2\pi$. Из других источников κ меняется в интервале 0,1 – 0,3. Еще менее физически обоснованным параметром является прочность реального стекла. Она определяется химическим составом, технологией изготовления, размерами образцов, скоростями и длительностью внешних воздействий. Для объяснения зависимости прочности стекол от различных факторов привлекаются классическая механика разрушения, энергетическая теория разрушения, кинетическая теория. Однако каждый из подходов имеет ряд существенных ограничений, что и подвинуло нас к разработке практического неразрушающего метода оценки прочностных свойств стекол. Влияние на величину $\sigma_{кр}$ таких факторов, как состояние поверхности, наличие, размеры и распределение трещин, скорость и длительность нагружения и прочее – предмет отдельных исследований. В данной же работе основной целью является изучение чувствительности $V(Z)$ -метода к изменению химического состава или режима обработки.

В качестве объектов исследований использовался ряд стеклянных (аморфных) и кристаллических (диэлектрических и полупроводниковых) материалов. Изучались неоднородности различных классов по размерам, форме, количеству и проч., основными из которых являлись физико-химические, поры, микротрещины (коррозионные и технологические, возникающие при механической обработке). Как известно из теории аббераций, примененной к акустической визуализирующей системе [6], параметр рассеяния акустических волн (AB), определяющий величину разрешающей способности для стекол, со скоростями AB в интервале 3,2-6,0 км/с не превышает значений $0,7\lambda_R$. Влияние же на качество акустического изображения сферических аббераций незначительно и в сотни раз ниже, чем для оптических систем с такой же апертурой. Поэтому, основными изучаемыми неоднородностями являлись поры и микротрещины с размерами от 10^3 до 10^5 ангстрема, находящиеся в приповерхностных слоях толщиной в не-

сколько десятков λ_R . Для применяемого высокочастотного сканирующего акустического микроскопа (САМ) с рабочими частотами 0,2÷0,6 ГГц λ_R составляла $\sim 3 \cdot 10^4$ ангстремов. Как было показано в работах [8,9], САМ чувствителен к микротрещинам фактически на порядок меньше. Изучение слоев до 100 мкм глубиной имеет важное значение, что было подтверждено и проведенными экспериментами по химической полировке поверхности со слоями снятия от 5 до 300 мкм, что могло "выводить" на нее внутренние дефекты, но давало повышение прочности образца. Повышение прочностных и других упруго-механических характеристик проявлялось в изменении формы $V(Z)$ -кривой. С ростом толщины снятого слоя менялась величина ΔZ_N (а значит, в конечном итоге ν_R и упругих модулей), наблюдалось увеличение высоты главного максимума. Кроме того, верхний уровень прочности (140-160 МПа) механически полированных стекол определяется визуально невидимыми дефектами.

При правильном выборе механической обработки прочность возрастала до 300-320 МПа. Считается, что механизм упрочнения заключается в увеличении радиуса закругления трещин, если они выходят на поверхность. Фактически, эта проблема ярко проявляется при оценке абразивостойкости стекол, то есть способности сохранять заданный уровень прочности при воздействии на поверхность твердых частиц. Применение акустомикроскопических методов помогло в большой степени смягчить произвол в выборе достоверного способа оценки абразивостойкости.

Наличие трещин, особенно в приповерхностных слоях, приводит к значительному снижению упруго-механических характеристик, что видно из экспериментально полученного графика для стекла типа ТСП (рис.2).

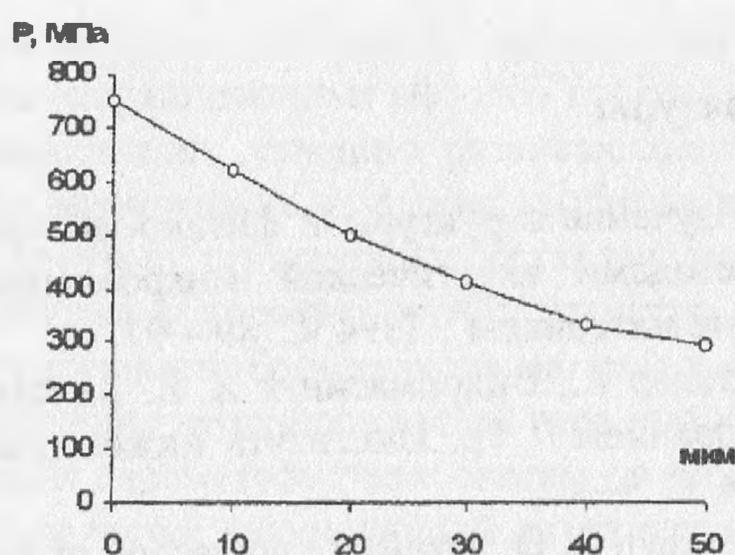


Рис.2. Зависимость прочности стекла от глубины микротрещин поверхности, определенных акустомикроскопическими методами.

Метод визуализации САМ позволяет оценить глубину микротрещин. Эта возможность обусловлена фактом отражения АВ и переносом ими полезного сигнала от плоскостей, лежащих на глубине фокусировки. Благодаря этому были рассчитаны глубины питтингов в образцах сталей ($\sim 30\div 40$ мкм) и микротрещин в стеклах. Расчет прочности дал значения приблизительно в 10 раз ниже теоретической, но соответствующие реальным.

Интересные результаты были получены на боросиликатных стеклах при различном механическом воздействии на их поверхность. Ряд экспериментов с шероховатостями от 2 до 20 мкм не дал заметных изменений значений ν_R , в другом же ряду изменения достигли 45÷50 %. Но, по-видимому, это связано с изменением условий воздействия с образованием в нижней части царапин микротрещин. Механизм упрочнения стекол (в частности, при стравливании слоев) заключается в изменении формы трещин, их радиуса закругления. В этом случае, экспериментально выявлялись с помощью $V(Z)$ -

кривых распределения неоднородностей, затем измерялись значения v_R . После этого проводилась визуализация, причем истинные размеры определялись по неизменной величине λ_R окаймляющей системы. Следует упомянуть факт исследования различий значений v_R кварца (АТ и ВТ) срезов с дофинеийскими двойниками. Известно, что при метастабильной ликвации в стеклах образуется двухфазная структура. Размеры областей однофазных фаз могут меняться в пределах $10-10^4$ ангстрем и обычно выявляются методами электронной микроскопии. Выявление размеров, формы и распределения таких фаз актуально, так как определяет для ликвидировавшихся стекол условия существования нестойкой фазы. Высокая химическая устойчивость сохраняется лишь при "капельном" распределении. В противном случае получают композит, легко переводимый в пористое стекло. Эксперименты по определению v_R в кварце с различной ориентацией двойников показали, что при одинаковой плотности $V(Z)$ -метод выявляет изменение скорости v_R в $8\div 10\%$, что отчетливо проявляется и при акустической визуализации (образцы полированные).

Заключение

Применение САМ эффективно при изучении свойств стекол и их релаксации. С его помощью в оптически прозрачных и непрозрачных материалах, удается выявлять упругие микронеоднородности, служащие очагами зарождения разрушения. Расчет количества, глубин залегания, размеров образующихся микротрещин, а также оценка реальной прочности стекол и кристаллических диэлектриков могут быть проведены с использованием САМ. Продемонстрирована возможность изучения релаксации физико-механических характеристик стекол в зависимости от параметров внешних воздействий.

Список литературы

1. Кустов А. И. Изучение структуры и физико-механических свойств твердотельных материалов методами акустической микроскопии // Матер. VII Рос. конф. "Демпфирующие материалы". 1994. С. 89—97.
2. Куэйт К. Ф., Аталар А., Викромасингх Х. К. Акустическая микроскопия с механическим сканированием // Тр. Института инженеров электроники и радиотехники. 1979. Т. 67, № 8. С. 5—31.
3. Wilson R. G., Weglein R. D. Acoustic microscopy of materials and surface layers // Appl. Phys. 1994. Vol. 55, N 9. P. 3261—3275.
4. Кустов А. И. и др. Исследование физико-механических характеристик стекол с помощью акустических волн // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22, № 3. С. 329—333.
5. Atalar A. An angular spectrum approach to contrast in reflection acoustic microscopy // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49, N 10. P. 5130—5139.
6. Parmon W., Bertoni H. L. Ray interpretation of the material signatures in the acoustic microscope // Elec. Lett. 1979. Vol. 15, N 21. P. 684—686.
7. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов, М: Мир, 1988, 224.
8. Кустов А. И. и др. Обнаружение неоднородностей с помощью методов акустической микроскопии и критерии их влияния на физико-механические характеристики стекол // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 6. С. 809-816.
9. Soumekh M.G., Briggs G.A.D., and Ilett C. Detection of Surface-Breaking Cracks in the Acoustic Microscope, *Acoust. Imaging*, 1984, vol. 12, pp. 119-128.