

УДК 534.22—16

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЗВУКА
В ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ***А. С. Горальник, М. Н. Кульбицкая, И. Г. Михайлов,
Л. Н. Феритат, В. А. Шутилов*

Приводятся измеренные в ультразвуковом диапазоне частот акустические характеристики различных сортов чистых кварцевых стекол, изготовленных по различной технологии, а также стекол, легированных окислами титана и ванадия. В легированных стеклах обнаружено аномальное влияние примесей на температурный коэффициент скорости звука.

Известно, что в чистом кварцевом стекле наблюдается аномальная положительная зависимость скорости звука и модулей упругости от температуры, в чем состоит одно из наиболее характерных проявлений структурных особенностей стеклообразного состояния кварца. Поэтому исследование акустических свойств кварцевых стекол может дать ценную информацию о специфике их структуры. С другой стороны, малое абсолютное значение температурного коэффициента скорости звука и относительно небольшое поглощение ультразвука вместе с высокой степенью упругой изотропии, слабым тепловым расширением и другими качествами кварцевого стекла делают его весьма ценным материалом для изготовления различного рода ультразвуковых волноводов, линий задержки, фильтров и других изделий, к акустическим свойствам которых предъявляются требования максимальной термостабильности при хорошей воспроизводимости. Термостабильность же (в частности, абсолютная величина температурного коэффициента скорости звука) и воспроизводимость акустических свойств кварцевого стекла могут зависеть от его тепловой предыстории, от способа наплавления, определяющего, в частности, содержание в стекле «структурной воды», от исходного сырья, от примесей, которые изменяют не только величину, но и знак температурного коэффициента скорости звука, и других факторов. Изучению их роли и посвящена настоящая работа, в которой выполнены измерения скорости распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн, соответствующих им значений температурного коэффициента скорости звука, а также поглощения ультразвука в чистых кварцевых стеклах различных марок: КУ, КВ, КИ, КСШ, КСГ и в нескольких легированных шликерных стеклах.

Поскольку величина температурного коэффициента скорости звука в этих стеклах не превышает нескольких десятых долей *м/сек* на градус, то для ее достаточно точного определения из данных абсолютных измерений скорости звука в диапазоне температур порядка 100° погрешность этих измерений не должна превышать $0,01 \div 0,001\%$, что является весьма жестким требованием даже по отношению к стеклам, обладающим хорошей акустической добротностью и однородностью. Относительные же измерения температурной зависимости скорости звука затруднены маскирующим влиянием волноводов и переходных слоев, необходимых при исследованиях в широком интервале температур в образцах небольших размеров.

Поэтому для точных измерений температурного коэффициента скорости звука в малых образцах нами был использован специальный фазово-интерферометрический импульсный метод, подробное описание которого приведено в работе [1]. Этот метод основан на частотной компенсации температурного изменения разности фаз между двумя когерентными ультразвуковыми импульсами, один из которых отражается от образца, проходя путь, равный удвоенной длине прилегающего к нему волновода, а другой проходит через исследуемый образец и два симметричных волновода. Изменение скорости звука Δc в образце при изменении его температуры на величину ΔT , которой соответствует расстройка частоты $\Delta \nu$, определяется в этом методе по простой формуле:
$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta \nu}{\nu} + \frac{\Delta l}{l},$$
 где c , ν , l — соответственно

скорость ультразвука, его частота и толщина образца, измеренные при некоторой исходной температуре, а Δl — линейное температурное расширение образца, определяемое из данных по объемному расширению, которое измерялось для нахождения температурной зависимости плотности стекол методом гидростатического взвешивания с точностью до 5-го знака. Частота ультразвука измерялась с помощью цифрового частотомера Ч1-3.

Измерения температурного коэффициента скорости звука производились на частотах 14 и 8 Мгц в диапазоне температур $-60 \div 100^\circ$. Образцы стекол имели форму кубиков размером $20 \times 20 \times 20$ мм³ с плоскопараллельными полированными гранями. Для быстрого и равномерного прогрева исследуемый образец, зажатый между двумя акустически идентичными буферными стержнями из ультрафарфора с приклеенными к ним кварцевыми пластинками X- и Y-среза, погружался в силиконовое масло, залитое в кювету с двойными стенками, через которые прокачивалась жидкость из термостата. Температура после ее стабилизации измерялась термометром с точностью до $0,1^\circ$. Во всем указанном интервале температур наблюдалось линейное изменение скорости звука, из которого значения температурного коэффициента скорости звука определялись с точностью до нескольких процентов. Таким образом, чувствительность метода по отношению к исследованным образцам составляла около 10^{-6} град⁻¹, что эквивалентно точности соответствующих абсолютных измерений порядка тысячных долей %.

Абсолютные значения скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн в прозрачных стеклах измерялись известным оптическим дифракционным методом при комнатной температуре. При этом для выявления возможной дисперсии измерения производились в относительно широком диапазоне частот — от 5 до 70 Мгц, а с целью выявления возможной анизотропии — при разных ориентациях и поляризациях ультразвуковых волн. Точность индивидуальных измерений оптическим методом составляла $0,05 \div 0,1\%$. В непрозрачных стеклах скорость звука измерялась резонансным методом [2] на частотах $6 \div 8$ Мгц с точностью порядка 1% . Поскольку целью данной работы являлось детальное изучение температурной зависимости скорости звука, то указанная точность абсолютных измерений была вполне достаточной.

Наконец, коэффициент поглощения ультразвука измерялся при комнатной температуре на частотах 20—60 Мгц импульсным методом путем сравнения многократно отраженных импульсов в исследуемом образце стекла и в идентичном ему монокристаллическом кварцевом бруске Z-среза с известным поглощением ультразвука [3].

Результаты этих измерений приведены в табл. 1. Там же представлены значения плотности, измеренной методом гидростатического взвешивания, и рассчитанные по данным скорости и плотности динамические константы исследованных стекол: модуль объемного сжатия K , модуль сдвига G , модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ , отнесенные к температуре 20° . При этом в табл. 1 приведены средние значения измеренных величин, по-

лученных для нескольких образцов одного сорта стекла в различных условиях эксперимента, в том числе при различных частотах, различных направлениях распространения и поляризации ультразвуковых волн, а для температурного коэффициента скорости звука при неоднократном нагревании и охлаждении образцов. Предварительно в использованных образцах с помощью поляризационного микроскопа исследовались случайные механические напряжения. Их различие было незначительным и, во всяком случае, не коррелировало с разбросом скорости звука и температурного коэффициента от образца к образцу. Как видно из табл. 1, случайный разброс результатов измерений скорости звука (и соответствующих им значений модулей упругости) для различных образцов одной марки стекла практически лежит в пределах указанной выше погрешности индивидуальных измерений. Это относится и к коэффициенту поглощения, точность определения которого, однако, не превышала 10%. Значения же температурного коэффициента скорости звука почти во всех исследованных стеклах варьируют от образца к образцу значительно сильнее, иногда даже в пределах одной плавки. В качестве примера на фиг. 1 приведены результаты

Таблица 1

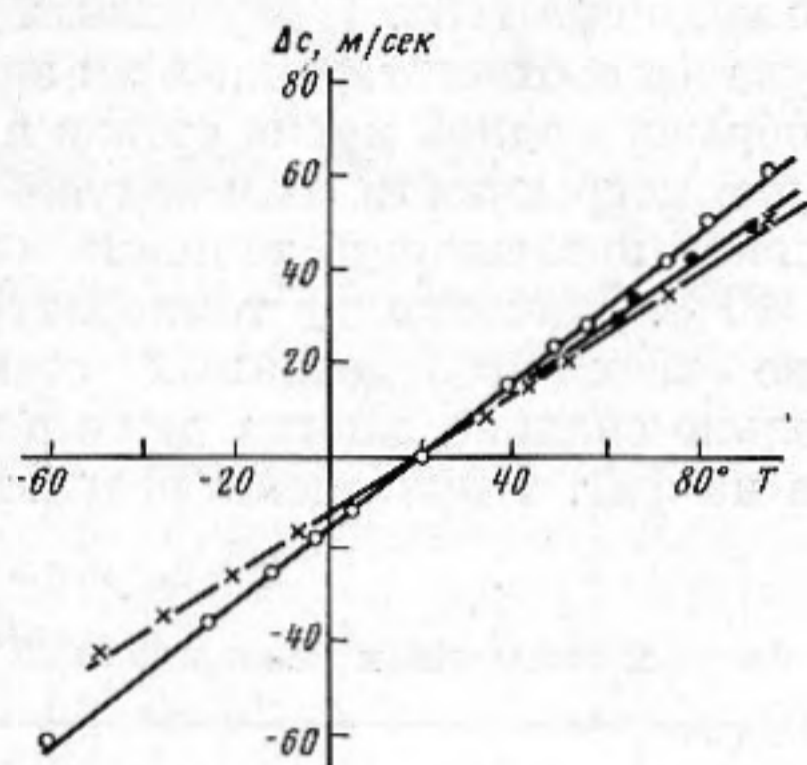
Акустические характеристики различных чистых кварцевых стекол ($t = 20^\circ$)

Марка кварцевого стекла	c_l , м/сек	dc_l/dt м/сек·град	c_t , м/сек	dc_t/dt м/сек·град	ρ , г/см ³	$K \cdot 10^{-7}$, н/м ²	$G \cdot 10^{-7}$, н/м ²	$E \cdot 10^{-7}$, н/м ²	σ	α , м ⁻¹ , 40 Мгц	α , м ⁻¹ , 60 Мгц
КИ	5990 ± 10	0,76 ± 0,06	3800 ± 10	0,3 ± 0,1	2,2077	7,908	3,191	7,415	0,181	2,5	4,0
КВ	5980 ± 10	0,7 ± 0,2	3810 ± 10	0,3 ± 0,2	2,2047	7,882	3,195	7,407	0,192	2,0	2,7
КУ	5970 ± 10	0,8 ± 0,1	3800 ± 10	0,4 ± 0,1	2,2059	7,867	3,185	7,389	0,176	2,7	4,3
КСШ-2	5960 ± 10	0,89 ± 0,01	3810 ± 10	0,50 ± 0,05	2,2064	7,845	3,101	7,276	0,151	1,8	2,3
КСГ-1	5990 ± 10	0,7 ± 0,3	3800 ± 10	0,6 ± 0,1	2,2064	7,853	3,195	7,383	0,157	—	—

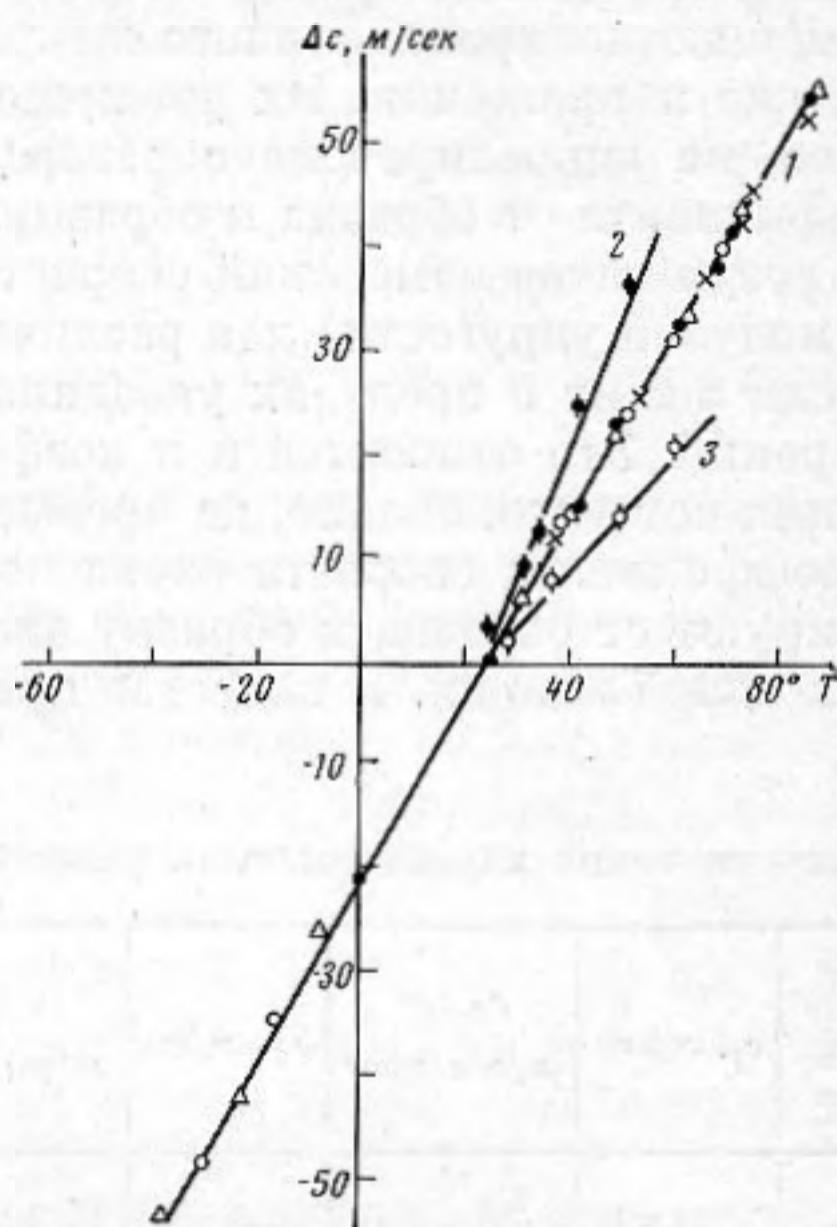
измерений температурной зависимости скорости продольных ультразвуковых волн в трех образцах кварцевого стекла марки КУ. Как видно из этой фигуры, различие температурного коэффициента скорости звука в отдельных образцах заметно превышает погрешность измерений. Такая же картина наблюдалась для большинства других сортов стекол. Поэтому в табл. 1 для каждой марки кварцевого стекла приведены средние значения температурного коэффициента скорости звука с указанием максимальных отклонений от среднего. Как уже отмечалось выше, эти отклонения не коррелируют со случайными внутренними напряжениями и связаны они, по-видимому, с неидентичностью микроструктуры, ответственной за аномальную температурную зависимость скорости звука в кварцевых стеклах. Наименьший разброс значений температурного коэффициента скорости звука был получен для стекол марки КСШ-2, для которых различие результатов измерений в пяти образцах практически не выходило за рамки экспериментальных ошибок. Не исключено, однако, что столь хорошая воспроизводимость температурного коэффициента скорости звука в исследованных образцах стекла КСШ-2 была обязана его более тщательному изготовлению.

Как следует из данных инфракрасной спектроскопии [4], в стеклах КВ, КУ и КСГ содержится «структурная вода», в виде гидроксильных групп OH^- , присутствие которых обусловлено способом наплавления этих стекол. Существует убеждение, основанное на единичных измерениях температурного коэффициента скорости звука [5], что наличие в стекле «структурной воды» ухудшает термостабильность его упругих свойств, т. е. усиливает температурную зависимость скорости звука. Как видно из приведенных данных, разброс значений температурного коэффициента скорости звука в индивидуальных образцах различных марок кварцевого стекла не позво-

ляет сделать столь определенного вывода, который можно было бы получить лишь на основании статистической обработки результатов измерений для большого числа проб. Однако в стеклах, способ наплавления которых допускает присутствие «структурной воды», кроме вариаций температур-



Фиг. 1



Фиг. 2

ного коэффициента скорости звука при повышенных температурах наблюдалось еще медленное (в течение часов) изменение скорости звука после полного термостатирования образцов. В стеклах же КИ и КСШ-2, способ изготовления которых исключает внедрение гидроксильных групп, подобных явлений не отмечалось. Из этого можно заключить, что присутствие в стекле «структурной воды», по крайней мере, ухудшает воспроизводимость его акустических свойств. Поскольку эта воспроизводимость оказалась наилучшей в безгидроксильных стеклах, то дальнейшие исследования производились нами на образцах, изготовленных методом, эквивалентным способу наплавления стекла КСШ-2.

Как известно, температурный коэффициент скорости звука в силикатных стеклах, содержащих большое количество примесей в виде окислов металлов, имеет «нормальное» отрицательное значение, которое увеличивается по абсолютной величине пропорционально концентрации примеси [6]. Это позволяет предполагать, что при небольших концентрациях примесей температурный коэффициент скорости звука будет проходить через нулевое значение, поскольку в чистом кварцевом стекле он является положительным. Для изучения влияния малых добавок нами были выполнены измерения скорости звука и температурного коэффициента скорости в ле-

Таблица 2

Скорость звука, ТКС, плотность и упругие константы легированных шликерных стекол ($t = 20^\circ$)

Состав стекла	c_l , м/сек	dc_l/dt , м/сек·град	c_t , м/сек	dc_t/dt , м/сек·град	ρ , г/см ³	$K \cdot 10^{-7}$, н/м ²	$G \cdot 10^{-7}$, н/м ²	$E \cdot 10^{-7}$, н/м ²
SiO ₂ + 1% V ₂ O ₅	5690 ± 80	1,1 ± 0,2	3580 ± 20	0,5 ± 0,1	2,2045	7,1	2,82	6,6
SiO ₂ + 5% TiO ₂	5460 ± 50	1,2 ± 0,1	3850 ± 40	0,3 ± 0,1	2,2059	6,6	3,27	6,6
SiO ₂ + 8% TiO ₂	5730 ± 80	0,5 ± 0,1	3560 ± 10	0,25 ± 0,05	2,2050	7,2	2,80	6,6

гированных стеклах, содержащих 5% TiO_2 , 8% TiO_2 и 1% V_2O_5 . Результаты этих измерений представлены в табл. 2, а на фиг. 2 приведены экспериментальные данные по температурной зависимости скорости звука в чистом стекле КСШ-2 (кривая 1, полученная для пяти образцов этого стекла) и в стеклах, содержащих 5% TiO_2 (кривая 2) и 8% TiO_2 (кривая 3). Полученные результаты, конечно, не дают возможности проследить закономерности в концентрационных зависимостях, которые нуждаются в более детальном исследовании. Тем не менее, они все же позволяют сделать некоторые определенные выводы. Из этих данных, в частности, следует, что относительно небольшие добавки окислов металлов, по крайней мере таких, как ванадий и титан, близких по атомному весу к кремнию, весьма существенно влияют на упругие свойства и особенно на температурный коэффициент скорости звука плавленого кварца, причем, как видно из табл. 2, они приводят к «аномальному» эффекту возрастания положительного температурного коэффициента скорости звука, вместо ожидаемого его уменьшения. Следовательно, изменение температурного коэффициента скорости звука плавленого кварца с концентрацией содержащихся в нем окислов имеет явно нелинейный характер: при малых концентрациях он возрастает, в то время как при больших концентрациях, судя по данным для щелочно-силикатных стекол, становится отрицательным и убывает. В частности, как следует из табл. 2, для кварцевых стекол, легированных окисью титана, максимум температурного коэффициента скорости звука должен располагаться в области концентраций между 5 и 8%. Наличие такого максимума температурного коэффициента скорости звука в стеклах, легированных TiO_2 , согласуется с результатами измерений их температурного коэффициента расширения, показавшими, что в области концентраций около 8% в этих стеклах имеет место минимум температурного коэффициента расширения [7]. Таким образом, из полученных результатов вытекает необоснованность линейной экстраполяции значений температурного коэффициента скорости звука к малым концентрациям, производимой на основании данных измерений его в силикатных стеклах, содержащих большое количество окислов металлов [8]. По-видимому, эти окислы, вступая в химическую связь с молекулами кремнезема, при малых концентрациях оказывают сильное влияние на специфику структурного состояния стекла, а при больших концентрациях лишь разрыхляют его структуру, приводя к нормальной концентрационной зависимости упругих модулей и температурному коэффициенту скорости звука, согласующейся с соответственным убыванием температуры плавления. Эти предварительные результаты показывают, что подробные исследования концентрационной зависимости температурного коэффициента скорости звука в легированных стеклах могут дать весьма ценную информацию о структурных особенностях стеклообразного состояния и о возможностях воспроизводимого управления акустическими свойствами кварцевых стекол.

В заключение, авторы выражают благодарность Г. А. Павловой за предоставленные образцы легированных кварцевых стекол, а также В. Н. Богданову и Н. П. Джагарянцу за помощь в проведении трудоемких измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов, В. А. Шутлов. Измерение температурной зависимости скорости звука в твердых образцах малых размеров. Акуст. ж., 1969, 15, 1, 28—32.
2. D. I. Bolef, J. de Klerk. Some continuous-wave techniques for the measurement of velocity and attenuation of ultrasonic waves between 1 and 100 Mc. IEEE Trans. Ultras. Eng., 1963, UE-10, 1, 19—26.
3. Л. Г. Меркулов, А. А. Яковлев. Поглощение ультразвуковых волн в кристаллическом кварце на частотах до 1000 Мгц. Акуст. ж., 1959, 5, 3, 374—376.
4. О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский. Кварцевое стекло. М., Стройиздат, 1965.

5. Е. Ф. Месленок, Т. И. Прохорова, Г. К. Ульянов. Исследование акустических свойств стекол. Материалы VI Всесоюзной акустической конференции, ЕУИМ., 1968.
6. E. Deeg. Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch — akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser. Glastechn. Ber., 1958, 31, 6, 229—240.
7. Д. Г. Острижко, Г. А. Павлова. О структуре стекол в системе $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. Неорганич. матер., 1970, 6, 1, 74—77.
8. И. Хопкинс, К. Кекарджян. Спектры релаксации и релаксационные процессы в твердых полимерах и стеклах. В книге «Физическая акустика» (ред. У. Мэзон). 2Б, М., «Мир», 1969, 110—192.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
15 марта 1971 г. .