

文章编号 1004-924X(2013)02-0287-07

K9 玻璃亚表面损伤的分步腐蚀法测量

戴子华, 朱永伟*, 王建彬, 居志兰, 刘蕴锋
(南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 210016)

摘要:为了消除 HF 酸差动腐蚀法测试中环境因素对测试精度的影响,提出了 HF 酸分步腐蚀法,并引入修正系数 K_i 来对不同腐蚀阶段的环境变化做适当的修正以提高测量精度。采用 HF 酸分步腐蚀法测量了固结磨料抛光垫(FAP)研磨后 K9 玻璃的亚表面损伤层深度,并与 HF 酸差动腐蚀速率法和磁流变抛光斑点法的测量结果进行了对比研究。结果显示,用本文提出的方法测量得到的亚表面损伤层深度为 $3.479\ \mu\text{m}$,其他两种测量方法测得的结果分别为 $0.837\ \mu\text{m}$ 和 $2.82\ \mu\text{m}$ 。测量结果表明,分步腐蚀法的测量精度更高,其结果更加符合实际情况。另外测试中引入了实验校正系数 K_i ,很大程度上减少了操作环境及重复操作带来的累积误差。

关键词: K9 玻璃;亚表面损伤;研磨;HF 酸腐蚀;分步法

中图分类号: TQ171.684 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132102.0287

Measurement of sub-surface damage of K9 glass by step-by-step etching method

DAI Zi-hua, ZHU Yong-wei*, WANG Jian-bin, JU Zhi-lan, LIU Yun-feng

(College of Mechanical and Electrical Engineering,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

* Corresponding author, E-mail: meeywzhu@nuaa.edu.cn

Abstract: To remove the effect of environmental conditions on the measuring accuracy of HF acid differential corrosion rate method, a HF step-by-step etching method was proposed. The correction factor K_i was introduced to correct the environmental changes in different etching steps and to improve the measuring accuracy. Experiments show that the sub-surface damage layer depth of the K9 glass after Fixed Abrasive Pad(FAP) lapping is $3.479\ \mu\text{m}$ measured by the HF step-by-step etching method. As compared with $0.837\ \mu\text{m}$ and $2.82\ \mu\text{m}$ measured by the HF acid differential corrosion rate method and the magneto-rheological finishing spot method, respectively, it demonstrates that the proposed method in this paper has higher measurement accuracy and is in well accordance with the actual situation. Furthermore, the introduction of experimental correction factor K_i reduces the accumulation errors brought by the operating environments.

Key words: K9 glass; sub-surface damage; lapping; HF acid etching; step-by-step

收稿日期: 2012-06-06; 修订日期: 2012-08-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51175260, 50905086); 江苏省自然科学基金资助项目(No. BK2010512)

1 引言

随着现代科学技术的迅速发展,对光学零件的表面加工质量要求越来越高。光学零件加工过程中,由于加工环境、材料特性、工艺参数等因素的影响,工件表面(亚表面)会产生不同程度的损伤或缺陷^[1-4]。对于高能激光元件而言,激光损伤主要发生在工件表面和亚表面缺陷处,因此,工件的亚表面损伤程度是影响其使用性能的重要因素^[6]。

20 世纪 70 年代起,国内外众多科学家开展了光学工件的亚表层损伤评价技术的研究^[4-6]。目前,亚表面损伤评价方法主要有 HF 酸化学蚀刻速率法、角度抛光法、磁流变抛光斑点法、截面显微法等。其中,磁流变抛光斑点法通过磁流变抛光的方法在样件表面形成磁流变抛光斑点,再通过酸(一般是 HF 酸)腐蚀,将斑点内的裂纹扩大,使之能在显微镜下直接观测,最后将裂纹能够出现的最大深度标定为亚表面损伤层深度。HF 酸差动腐蚀法通过样品与基体在腐蚀速率变化上的差异来标定工件的亚表面损伤深度,其测量值在理论上更加符合实际^[9]。磁流变抛光斑点法测量亚表面损伤并没有将变质层考虑在内,所以得到的裂纹层深度不能完全满足反应实际情况的需要,且抛光斑点参数(深度、位置、角度)的选择对实验结果影响较大。而 HF 酸差动腐蚀法的测试精度不易保证,实验环境因素及测试仪器的测试精度对实验结果影响较大。

为了消除 HF 酸差动腐蚀法测试中的环境因素影响,本研究提出了 HF 酸分步腐蚀法,并引入修正系数 K_i 对不同腐蚀阶段的环境变化做适当的修正,以提高测量精度。通过实验将测量结果与 HF 酸差动腐蚀速率法及磁流变抛光斑点法等的测量结果进行对比,分析了差异产生的根源。

2 实验原理

2.1 测量原理

在相同条件下,对加工样件和基体样件(指已完全消除了亚表面损伤的工件)进行腐蚀,并将腐蚀时间及腐蚀操作次序分段标记。假设在前 n 个时间段的每个时间段内,由于(亚)表面组织的松散程度、分子间的键能及因裂纹存在而带来的腐

蚀液接触面积的不同,加工样件和基体样件的腐蚀速度也不同。从第 $n+1$ 时间段开始,加工样件和基体样件的腐蚀速率相等,则可认为在 n 时间段,加工样件已被腐蚀到基体,此时所对应的积累腐蚀深度为亚表面损伤层深度。时间段设置得越小,实验精度越高。

为了有效减小因为实验环境因素及多步重复操作引起的实验积累误差,本研究引入了修正系数 K_i , K_i 为同一样品在不同的表面区域(2 区和 1 区),即 2 区腐蚀(第 $i-1$ 次腐蚀操作)深度与 1 区腐蚀深度(第 i 次腐蚀操作)的比值。修正系数 K_i 的作用在于:当对 1 区进行第 i 次腐蚀操作的同时,对 2 区进行 $i-1$ 次腐蚀操作,这时两个区域的腐蚀环境是一样的,相当于在相同的实验环境下对同一区域多进行一次腐蚀操作,从测得的腐蚀深度数据中得出实验环境(实验温度,蚀刻液浓度,实验操作等)对实验数据的影响因子 K_i ,以减少环境变化对实验结果的影响。

2.2 实验修正系数 K_i

样品腐蚀修正系数 K_i 的 i 指第 i 次腐蚀操作,有:

$$K_1 = 1, \quad (1)$$

$$K_2 = P_{a21}/P_{a11}, \quad (2)$$

$$K_3 = P_{a22}/P_{a12}, \quad (3)$$

...

$$K_i = P_{a2(i-1)}/P_{a1(i-1)}. \quad (4)$$

加工样件(A 组)对应的实际腐蚀深度为:

$$|P_{a1i}| = P_{a1i} \times K_i, \quad (5)$$

式中: P_{a1i} P_{a2i} 为加工样品 A 在不同表面区域(1 区和 2 区)第 i 次腐蚀操作测得的腐蚀深度,上述过程如图 1 所示。

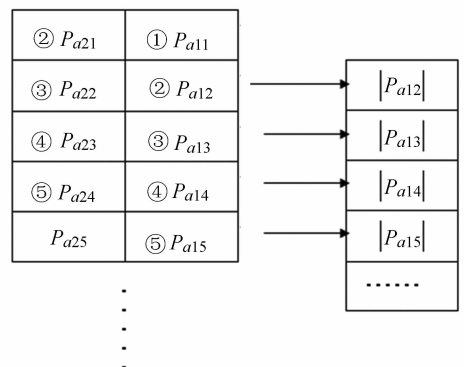


图 1 实验数据修正示意图

Fig. 1 Process of experimental data correction

详细的测试方法与步骤如图2所示。

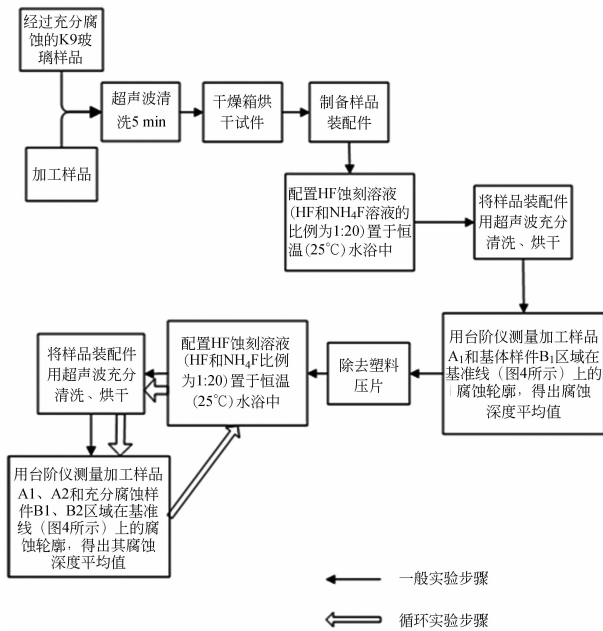


图2 实验流程示意图

Fig. 2 Flowchart of etching method

3 样品制备与实验参数设置

3.1 样品制备

本研究所采用的样品均为K9玻璃,规格为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$,采用固结磨料垫(FAP)研磨10 min。研磨实验参数如表1所示。

表1 研磨实验参数

Tab. 1 Lapping parameters

参数名称	参数值
研磨盘转速	140 rad/min
研磨压力	0.02 MPa
偏心距	70 mm(定偏心)
研磨液流量	30 ml/min
磨粒粒径	W14

首先制备一块 $60\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的塑料垫板(见图3),并在其上标定测量基准线和基准点;在塑料垫板上贴上加工样品A(分为 A_1 和 A_2 两个区域)及基体样品B,同样分为 B_1 和 B_2 两个区域(见图4);用一块 $25\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的塑料压片贴在 A_2, B_2 区域上,完全覆盖 A_2, B_2 区域。

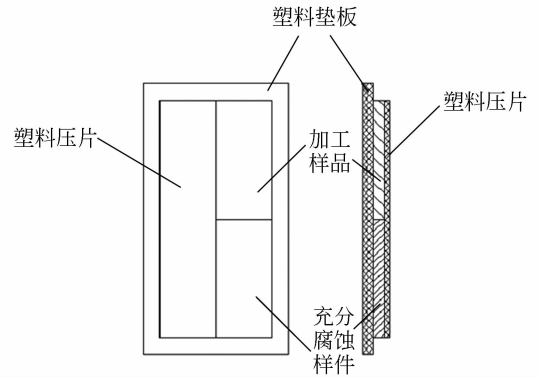


图3 样品放置示意图

Fig. 3 Layout of samples

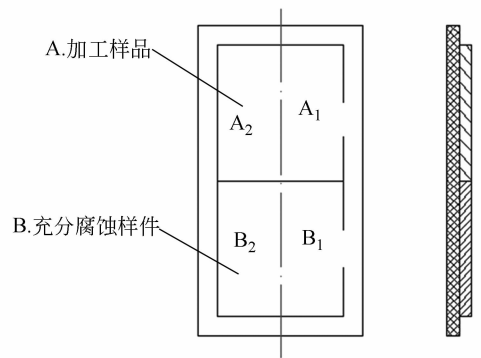


图4 样品分区示意图

Fig. 4 Divisions of samples

3.2 腐蚀条件与对比样品的制备

实验先配制HF缓冲液,缓冲液中HF: NH_4F 为1:20。所有的腐蚀试验在恒温环境下进行,5 min作为一个腐蚀时间段,样品从腐蚀液中取出,采用去离子水超声清洗。超声装置为CREST公司的Gen2500W,工作频率为68 kHz,具有超声扫描功能。而做对比用的基体样品需在同规格蚀刻液内腐蚀2 min,确保其亚表面损伤层已完全去除。

3.3 台阶测量方法与数据处理

本实验中,腐蚀深度(台阶)的测量在NanoMap-500LS型三维表面形貌仪上进行。在标定了测量“零点”后,使用三维表面形貌仪直接测量腐蚀平面与测量基准的高度差,即可得到每次实验操作的腐蚀深度。为了减小零点测量与深度的误差,选取腐蚀平面和基准平面高度的平均值来计算腐蚀深度,测量结果如图5所示。

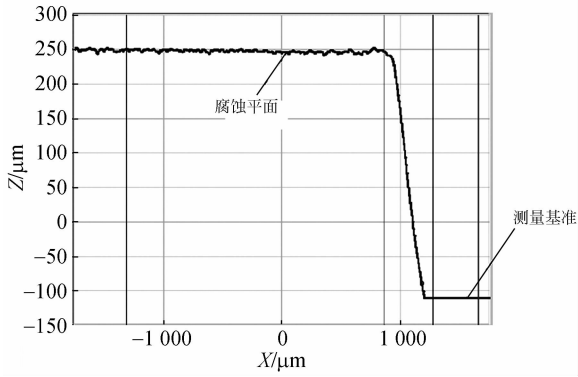


图 5 三维形貌仪测量台阶示意图

Fig. 5 Measurement of etched samples with three-dimensional morphology

3.4 差动腐蚀试验与测试方法

HF 酸腐蚀速率法是一种常用的亚表面损伤测量方法,它通过计算试件腐蚀速率的变化从而获得亚表面损伤深度。目前,HF 酸腐蚀速率法主要分为恒定腐蚀速率法和差动腐蚀速率法。差动腐蚀法是在恒定腐蚀法的基础上,将在相同条件下腐蚀的加工试件和基体试件的腐蚀速率进行差分,以减小腐蚀液浓度,环境温度等外部因素对实验结果的影响,从而提高实验的效率和精确性。

在 HF 酸差动腐蚀法中,研磨后的 K9 玻璃样品先用超声波清洗 5 min,经 100 °C 干燥后,使用 BS224S 电子天平测量其初始质量,在 BOE 缓蚀液(40% HF : 16.6% NH₄F = 1 : 20)中每腐蚀 5 min 后,将试件取出,清洗烘干,再测量其质量,从而计算出质量损失量 Δm 。

$$\frac{\Delta m}{M} = \frac{\Delta h}{H} \quad (6)$$

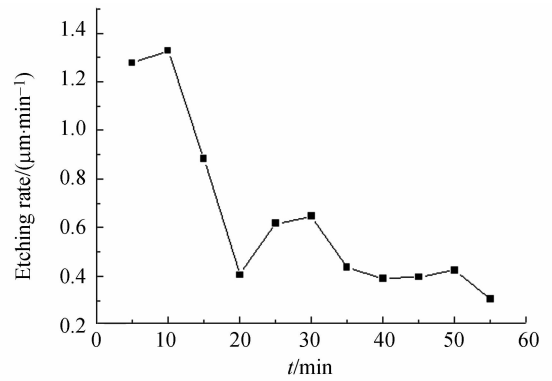
测得不同时间内的质量损耗 Δm ,由公式(6)得到 Δh ,由此得到的结果存在 2 次误差(M 的误差和 Δm 的误差),而天平的精度(通常为 0.1 mg)也限制了实验的精度。

4 实验结果与分析

4.1 分步腐蚀法实验结果及分析

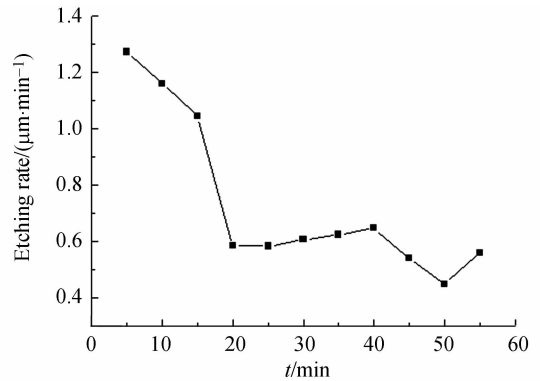
如图 6 所示,在没有修正之前, A_2 的腐蚀深度随时间变化的规律不够明显;经过修正以后,0 ~ 15 min 的时间段内,样品腐蚀剧烈。此后,腐蚀速率呈下降趋势;10 ~ 20 min 的时间段内,腐蚀速率下降的更快,20 min 以后,腐蚀趋于平缓

(每个时间段的腐蚀深度在 0.45 ~ 0.65 μm ,平均为 0.575 2 μm)。



(a) 修正前

(a) Before correction



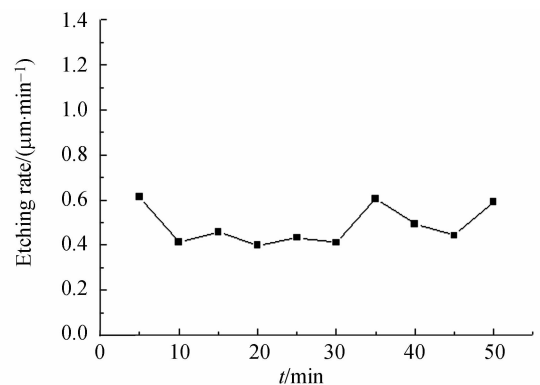
(b) 修正后

(b) After correction

图 6 修正前后 K9 玻璃腐蚀速率对比

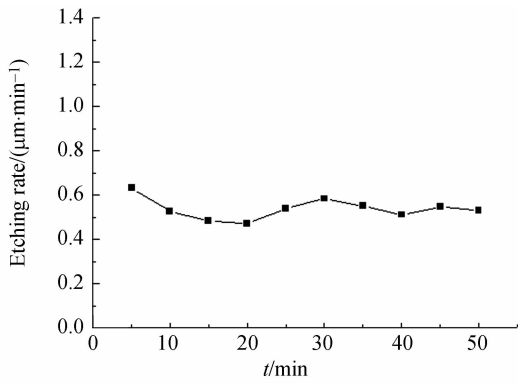
Fig. 6 Comparison of etching rates of lapped K9 glass before and after corrections

如图 7 所示,修正前 B_2 腐蚀速率随时间变化的规律不够明显;经修正后,测量误差减小, B_2 的



(a) 修正前

(a) Before correction



(b) 修正后

(b) After correction

图7 修正前后充分腐蚀 K9 玻璃样品腐蚀速率对比

Fig. 7 Comparison of etching rates of K9 based material before and after corrections

实际腐蚀速率变化平缓。

对比图6和图7可知, A₂ 样品和 B₂ 样品在分别腐蚀 20 min 后的腐蚀速率基本一致, 这说明腐蚀 20 min 以后, A₂ 样品的腐蚀已进入基体部分, 此时, 总的腐蚀深度为 3.479 μm, 即为亚表面损伤层深度。

4.2 HF 酸分步腐蚀法与 HF 酸差动腐蚀法比较

从表2的数据可以看出, 腐蚀前后的质量差在 0.001 g 以下, 而实验室用 BS224S 电子天平可保证的精度在 0.000 1 g 以上, 这是由于实验的每一步操作过程, 如清洗、干燥都可能引入杂质或误差, 从而影响实验结果。HF 酸分步腐蚀法采用三维形貌仪直接测量腐蚀深度, 形貌仪的垂直精度为 0.1 nm, 可靠精度在几十纳米以内, 相对于电子天平, 其测量精度有了明显的提高。

表2 HF 酸差动腐蚀法腐蚀前后样品质量

Tab. 2 Mass of K9 sample from HF acid differential etching test

时间/min	腐蚀前质量/g	腐蚀后质量/g
5	2.362 0	2.361 4
10	2.362 0	2.360 6
15	2.362 0	2.360 3
20	2.362 0	2.359 8
25	2.362 0	2.359 2
30	2.362 0	2.358 6

HF 酸差动腐蚀法存在以下不足:

(1) 在 HF 酸差动腐蚀法的操作过程中, 重复

操作会带来因环境因素(如腐蚀液浓度, 温度, 操作规范等等)引起的累积误差问题;

(2) 差动腐蚀法通过测得不同时间内的质量损耗 Δm 计算得到 Δh , 这样分两步得到的结果存在 2 次误差 (M 的误差和 Δm 的误差), 而实验用天平的精度(通常为 0.1 mg)也限制了实验的精度。

与 HF 酸差动腐蚀法相比, HF 酸分步腐蚀法在如下几个方面做了改进:

(1) 在同一抛光试样上采用分步腐蚀法, 并引入了修正系数 K_i , 采用可行的方法算得修正系数的值, 从而有效地减小了因实验外围因素及多步操作而引起的实验累积误差。

(2) 采用台阶仪测量腐蚀后的样品形貌, 可直接测得每次腐蚀操作后的腐蚀深度, 取腐蚀深度平均值, 避免了差动腐蚀法测量中的 2 次误差, 台阶仪的垂直精度误差为 0.1 nm, 实验精度有明显的提高。

4.3 HF 酸分步腐蚀法与磁流变斑点法比较

磁流变抛光法的测量原理为: 利用磁流变抛光方法在磨削或研磨表面形成一个具有一定倾斜度的斑点, 以暴露加工后试件的亚表面裂纹层, 根据酸蚀后试件斑点倾斜面的裂纹延伸情况与斜面轮廓来确定亚表面损伤层(裂纹层)的深度。图8为台阶仪测得的典型磁流变抛光斜面的轮廓图(沿抛光方向)。在相同的加工条件下, 此方法测得的 K9 玻璃的亚表面损伤层深度为 0.837 μm^[12]。

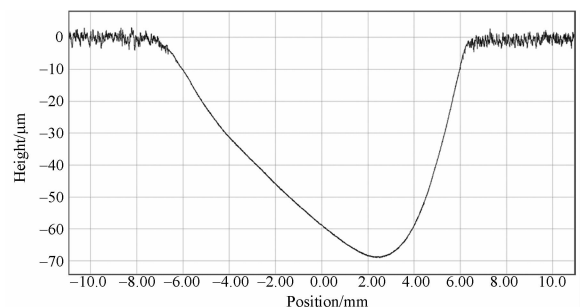


图8 磁流变抛光斑点轮廓(沿抛光方向)

Fig. 8 Contour of magnetorheological finishing spots (along the polishing direction)

表3为相同加工条件下, 不同方法测得的 K9 玻璃的亚表面损伤层深度的对比。

表 3 不同测量方法测得的 K9 玻璃亚表面损伤层深度

Tab. 3 Depths of sub-surface damage layer of K9 glass by different methods (μm)

测试方法	亚表面损伤层深度
磁流变抛光斑点法	0.837
HF 酸差动腐蚀法	2.82
HF 酸分步腐蚀法	3.479

磁流变抛光斑点法测量亚表面损伤存在如下不足:

(1) 亚表面损伤层不仅仅是裂纹层, 还应该包括有别于基体的变质层。磁流变抛光斑点法测量亚表面损伤时并没有考虑变质层, 所以其测量的裂纹层深度不能完全反映实际情况。

(2) 抛光斑点参数(深度、位置、角度)的选择对实验结果影响较大, 深度太浅不能反映出裂纹全貌, 并且抛光斑点的选择具有局限性, 不能完全反应整个加工面的亚表面损伤裂纹分布。

和磁流变抛光斑点法相比, HF 酸分步腐蚀法在如下几个方面作了改进:

(1) HF 酸分步腐蚀法测量的亚表面损伤包含了试件的近表面水解层、亚表面裂纹层及变质层的总深度, 更符合实际情况。

(2) 磁流变抛光法在工件表面造坑(斑点或斜

面)形成的斑点, 不是规则的斜面或曲面, 需用台阶仪测量斑点轮廓; 在采用光学显微镜对斜面进行观察时, 由于观察面具有一定的倾斜度, 不利于调焦和观察。而 HF 酸分步腐蚀法是在试件腐蚀过后直接用台阶仪测量腐蚀深度, 从而避免了因数值换算而产生的误差。

5 结 论

本文采用 HF 酸分步腐蚀法测量了光学材料的亚表面损伤深度, 测得的经 FAP 研磨后的 K9 玻璃的亚表面损伤层深度为 $3.479 \mu\text{m}$ 。与相同条件下, HF 酸差动腐蚀法的测量值($2.82 \mu\text{m}$)和磁流变抛光斑点法的测量值($0.837 \mu\text{m}$)相比, 更加符合实际情况。这是因为 HF 酸分步腐蚀法引入了实验修正系数 K_i , 可有效减小因为实验环境因素及多步重复操作引起的实验累积误差, 提高测量精度。但在工业生产中, HF 酸分布腐蚀法需要根据实际的加工条件及检测条件做进一步的研究。

6 致 谢

本研究中的磁流变抛光工作得到了国防科技大学戴一帆教授的支持, 在此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] SHEN J, LIU SH H, YI K, *et al.*. Subsurface damage in optical substrates [J]. *Optik*, 2005, 116(6): 288-294.
- [2] PAPEMORY S, SCHMID A W. Laser-induced surface damage of optical materials: absorption sources, initiation, growth, and mitigation [C]. *Laser-Induced Damage in Optical Materials*. Bellingham, USA: SPIE, 2008, 7132:71321J1-71321J28.
- [3] 袁巨龙, 王志伟, 文东辉, 等. 超精密加工现状综述 [J]. *机械工程学报*, 2007, 43(1): 35-48.
YUAN J L, WANG ZH W, WEN D H, *et al.*. Review of the current situation of ultra-precision machining [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2007, 43(1): 35-48. (in Chinese)
- [4] 王卓, 吴宇列, 戴一帆, 等. 光学材料研磨亚表面损伤的快速检测及其影响规律 [J]. *光学精密工程*, 2008, 16(1): 16-21.
WANG ZH, WU L Y, DAI Y F, *et al.*. Rapid detection of subsurface damage of optical materials in lapping process and its influence regularity [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(1): 16-21. (in Chinese)
- [5] 张峰, 余景池, 张学军, 等. 磁流变抛光技术 [J]. *光学精密工程*, 1999, 7(5): 1-8.
ZHANG F, YU J CH, ZHANG X J, *et al.*. Magnetorheological finishing technology [J]. *Opt. Precision Eng.*, 1999, 7(5): 1-8. (in Chinese)
- [6] 李莉, 雷雨, 肖邵球, 等. 光学材料亚表面缺陷处强激光电磁场分步的 3 维模拟 [J]. *强激光与粒子束*, 2009, 21(6): 936-938.

- LI L, LEI Y, XIAO SH Q, *et al.*. 3-D simulation of strong laser electromagnetic field at the step-by-step of optical materials, sub-surface defects [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, 21(6): 936-938. (in Chinese)
- [7] 张文生, 张飞虎, 董申. 光学脆性材料的金刚石切削加工 [J]. 光学精密工程, 2003, 11(2): 139-143.
ZHANG W SH, ZHANG F H, DONG SH. Diamond cutting of optical brittle materials [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2003, 11(2): 139-143. (in Chinese)
- [8] 卢泽生, 王明海. 硬脆光学晶体材料超精密切削理论研究综述 [J]. 机械工程学报, 2003, 39(8): 6-12.
LU Z SH, WANG M H. Survey on the research of ultra-precision cutting of hard-brittle optical crystal material [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2003, 39(8): 6-12. (in Chinese)
- [9] FLECK N A, HUTCHINSON J W. Strain gradient plasticity [J]. *Advances in Applied Mechanics*, 1997, 33: 295-361.
- [10] 牛海燕, 张学军. $\Phi 124$ mm 口径碳化硅质非球面镜面数控研抛技术研究 [J]. 光学精密工程, 2006, 14(4): 539-544.
NIU H Y, ZHANG X J. Research on computer controlled polishing technology of $\Phi 124$ mm aspheric reaction-burned silicon carbide mirror [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(4): 539-544. (in Chinese)
- [11] GAO H, HUANG Y, NIX W D, *et al.*. Mechanism based strain gradient plasticity—I. theory [J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 1999, 47: 1239-1263.
- [12] 高平. 光学玻璃研磨加工后亚表面损伤研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
GAO P. *Study on subsurface damage of optical glass after lapping* [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012. (in Chinese)

作者简介:



戴子华(1980—), 男, 江苏淮安人, 博士研究生, 2010 年于南京林业大学获得硕士学位, 主要从事光学材料加工亚表面损伤检测与评价等方面的研究。E-mail: daizihua2009@hotmail.com



王建彬(1982—), 男, 安徽临泉人, 博士研究生, 2008 年于安徽工程大学获得硕士学位, 主要从事光学材料加工工艺等方面的研究。E-mail: wjb1104@163.com



居志兰(1976—), 女, 江苏高邮人, 博士研究生, 2003 年于江苏大学获得硕士学位, 主要从事固结磨料化学机械抛光等方面的研究。E-mail: ju_zl@ntu.edu.cn



刘蕴锋(1988—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 2010 年于宁波大学获得学士学位, 主要从事固结磨料化学机械抛光垫性能检测等方面的研究。E-mail: liyunfengnbu@126.com

导师简介:



朱永伟(1967—), 男, 浙江嘉兴人, 教授, 博士生导师, 2002 年于中南大学获得博士学位, 主要从事纳米材料的制备与应用、精密超精密加工、表面工程等方面的研究。E-mail: meezywzhu@nu-aa.edu.cn