

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 21/91 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051434.9

[43] 公开日 2009 年 4 月 8 日

[11] 公开号 CN 101403707A

[22] 申请日 2008.11.18

[21] 申请号 200810051434.9

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 张 红 陈晓苹 李俊峰 王 朋
宣 斌

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 王立伟

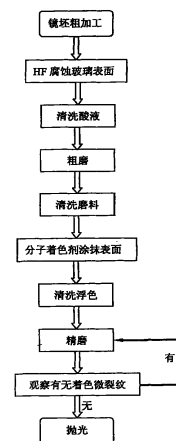
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法

[57] 摘要

本发明用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法，属于光学冷加工技术领域实时检测方法。在玻璃毛坯进行粗加工后，为了应力释放放置数十小时，再对其进行表面酸腐蚀，然后涂抹分子着色剂，放置数分钟，利用玻璃本身对水溶液的亲和性和着色剂的扩散性质，使着色剂分子渗透进微裂纹通道内部直至底端，用水冲洗掉表面的浮色，此时可以清晰地显示出来微裂纹的形态及深度，为微裂纹的去除提供可靠的依据。本发明的积极效果：利用 HF 腐蚀增强了玻璃表面化学及力学上的性能；部分恢复了玻璃固有的高强特性；克服了微裂纹理论检测方法的局限性，简化了工艺流程，节省了加工时间，降低了加工成本，提高了工作效率和工艺质量。



1、用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法，其特征在于该检测方法是在玻璃毛坯进行粗加工后，对其进行表面酸腐蚀，然后涂抹分子着色剂，使着色剂分子渗透进微裂纹通道内部直至底端，用水冲洗掉表面的浮色，即可清晰地显示出来微裂纹的形态及深度；

具体方法步骤是：

(1)、玻璃粗加工完成后，放置在干燥、通风和隔振的平台上，为加工应力的释放而放置 24~48h；

(2)、应力释放完全后，进行玻璃酸侵蚀表面处理，根据玻璃种类和口径，酸的种类和浓度，决定酸侵蚀的温度和时间；，

(3)、水清洗，除去玻璃表面的酸液；

(4)、散粒磨料的粗磨，使用粗砂进行顺次研磨，去除凸凹层和介观裂纹层，具体磨削量由所使用金刚石磨具的磨粒粒度决定，为金刚石粒度的 1~2.5 倍；

(5)、温水清洗玻璃表面，洗去磨料；

(6)、使用分子着色剂涂抹腐蚀表面，放置 3~15min，着色剂分子通过扩散方式渗透到裂纹的最底部，整个裂纹形态便可用肉眼观察到；

(7)、用温水冲洗腐蚀表面，洗去表面的浮着分子着色剂，如果存在微裂纹，由于着色剂的缘故，可以清晰地显示出来其形态及深度，为微裂纹的去除提供可靠的依据；

(8)、继续用散粒磨料进行精磨，粒度号逐次降低，观察着色剂的变化，多次反复直至着色条纹彻底消失，记录磨削量。

2、根据权利要求1所述的用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法，其特征在于第(2)步：玻璃酸侵蚀表面处理时，关于酸种类和浓度的选择，使用HF酸浓度为12%~15%的HF酸；为了减少盐类沉淀物污浊玻璃表面，也可以添加H₂SO₄浓度为15%~60%；酸侵蚀法的处理时间随酸浓度的升高而缩短。

3、根据权利要求1或2所述的用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法，其特征在于第(2)步：酸侵蚀表面处理的时间：视玻璃口径和成分，酸的种类和浓度，及环境温度因素决定，对于中、小光学玻璃元件，侵蚀时间为20-60min，加工口径大于500mm的光学玻璃元件时，侵蚀时间在2~5h之间。

4、根据权利要求1或2所述的用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法，其特征在于第(2)步：酸侵蚀表面处理的温度：HF酸侵蚀法的处理温度一般为15~50度，最好为20~30度，提高温度可以增加侵蚀速度，缩短酸洗时间。

用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法

技术领域

本发明属于光学冷加工技术领域涉及的一种工艺过程中实时检测微裂纹方法，即用。

背景技术

随着我国国防建设和航天、航空事业的迅速发展，对光学元件提出了更高的加工及使用要求，这也同时增大了工艺过程的难度。粗磨、精磨和抛光是光学元件加工的三大基本工序。在光学表面形成的过程中，各道工序各有其作用。粗磨的目的是去除毛坯的大部分余量，并保证一定的几何形状精度和表面粗糙度，这一工序通过固着金刚石磨具的铣削加工完成；精磨是为抛光做准备，要求达到较精确的几何形状并具有较小的裂纹层深度，这一工序通过散粒磨料研磨完成；抛光是要达到所要求的光学表面。铣削加工是采用固着磨料的金刚石磨具研磨玻璃，与金属的加工很相似。磨具表面上固着金刚石颗粒，具有锋利的棱角。在铣削加工中，磨具和工件的相对运动产生的切削力使磨粒进入玻璃的深处破坏玻璃，形成互相交错的裂纹；散粒磨料的破坏机理是磨料在滚动过程中，由于冲击作用，玻璃表面的凸出部分被敲掉，即减小铣磨后留下的凸凹层。换句话说，裂纹的产生不可避免，从光学加工的初始阶段就已存在。

如果在精磨过程中微裂纹层未被彻底去除，而在抛光之后微裂纹

出现,就意味着要回到精磨工序,去除掉微裂纹层,再进行抛光,这无疑增加了工艺周期和成本,还浪费了资源;如果微裂纹并未显现,仍隐藏在玻璃表面,会给光学元件的使用埋下隐患。因为此时玻璃的亚表面层的脉络已发生位错,表面网络层已遭到破坏,失去了能量平衡状态、稳定的网络结构和应有的硬度、抗拉强度等玻璃的参数指标。即微裂纹有进一步生长的趋势,对环境的改变极其敏感,极易生长并可致玻璃破裂。

微裂纹的定义

玻璃是典型的脆性材料,因此,磨具磨削的结果使玻璃表面出现起伏的凸凹层 k;在凸凹层之下是裂纹层 m,裂纹层和凸凹层共同构成了粗加工产生的破坏层 n。而裂纹层又由介观裂纹层和微观裂纹层构成。凸凹层的高度大约是磨粒平均尺寸的 $1/4 \sim 1/3$,裂纹层 m 的深度比凸凹层 k 大 $1 \sim 3$ 倍。也就是说破坏层大约是磨粒平均尺寸的 $1 \sim 1.33$ 倍。

经固着磨料粗加工后的玻璃表面布满金刚石磨具磨削痕迹,此时人手即可感觉到,这就是定义中的凸凹层,可用表面粗糙度定义其深度;在凸凹层之下是介观裂纹层,此时的裂纹在中高倍显微镜下可观察到;在介观裂纹层之下就是微观裂纹层,通俗的讲,这一层就像是介观裂纹层隐藏起来的小尾巴,随外部环境的改变而显露不同的形态,只有在将凸凹层和介观裂纹层去除之后,在高倍显微镜下才能被观察到是否存在及其具体形态。而我们最关心的就是将凸凹层和介观裂纹层去除之后所余下的微观裂纹层。

对于微裂纹层的权威解释是：Kurkjian 将表面的微裂纹分为本征微裂纹，深度在几个纳米到几十纳米之间；结构微裂纹在几十纳米到几百个纳米之间；制造微裂纹在几个微米之间，其中最重要的为 Griffith 裂纹。关于 Griffith 裂纹的尺寸和分布，文献上有不同报道。有的认为深 5 μm ，有的则认为宽 10~20nm，深度不小于 100nm。虽然对裂纹尺寸大小看法不一致，但均认为不是原子尺度，不是纳观尺度，而是微观或介观裂纹。

微裂纹存在的危害

玻璃的本征强度很高，可达 10~14GPa，但玻璃的实际强度在 140MPa 以下，比本征强度要低几个数量级；而实际强度中，抗拉强度也只有抗压强度的 1/8~1/10。究其原因这是由于实际玻璃中存在很多微观和宏观缺陷，特别是光学元件表面的微裂纹，使玻璃的实际强度大为降低，并大大缩短了光学元件的使用寿命。

当光学元件表面的微裂纹层未被完全去除，在外界环境改变的情况下，例如压力、温度、湿度等，微裂纹层首先产生亚临界裂纹，此时微裂纹层处于临界状态；由于外界条件的综合作用，亚临界裂纹生长成微观裂纹；此时微观裂纹具有生长锐性，在裂纹尖端存在应力集中，当达到临界状态时就发展成介观裂纹，造成永久伤害，严重影响光学元件的使用安全，这时就应进行光学元件的退役或返修。

微裂纹的理论检测方法

结合微裂纹的理论深度，利用 SEM(Scanning Electron Microscope) 扫描电子显微镜检测。它的分辨率是 2nm，测试深度是 1.5 μm ，可以

用于光学元件表面微裂纹的检测。但是由于它的测试范围仅有 40nm, 对于小口径的光学元件加工还是有一定的作用价值, 而对于稍大些口径的光学元件来讲, 想要在加工过程中, 用 SEM 实时观测表面微裂纹的分布及控制表面磨削量, 就要耗费大量的时间、人力及物力, 显然这并不是理想的微裂纹加工过程检验方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种用分子着色剂检测玻璃微裂纹的方法, 可以实时检测和掌握微裂纹研磨时间、磨削量, 节省工作量, 降低工艺成本, 缩短工艺周期, 提高抛光阶段的效率。

本发明要解决的技术问题是: 克服扫描电子显微镜的应用局限性, 能够在加工过程中实时监测微裂纹, 提供微裂纹完全去除的依据。

解决此问题的方案如下:

对于玻璃表面的侵蚀, Budd 将侵蚀离子分为强的亲质子离子 (如 O^{2-} 、 OH^-), 中等的亲质子离子 (如 F^-), 极强的亲电子离子 (如 H^+ 、 H_3O^+)。我们主要是在玻璃毛坯进行粗加工后, 对其进行表面酸 (H^+) 腐蚀。影响玻璃酸腐蚀的因素很多, 如玻璃口径和成分、酸的性质和浓度、侵蚀的条件, 如温度、时间等。

侵蚀过程中, 酸中的 H^+ 与玻璃中的碱离子发生互扩散, 使玻璃中的碱溶出, 生成氟硅酸盐类, 此过程是活泼的溶解过程, 其中 H^+ 的迁移是主要的, 即对酸腐蚀法起决定作用的是 H^+ 的浓度; 酸蚀后表面生成的 $\equiv Si-OH$ 进行聚合反应, 使可溶性硅酸变成不溶性硅氧, 起保护膜作用而阻止酸侵蚀玻璃过深, 这种情况下可适当延长侵蚀时间, 保

证玻璃表面侵蚀完全，但是当玻璃中可溶性氧化物多时，二氧化硅的含量就不够，就会形成多孔的表面膜，玻璃还将受到深层的侵蚀，此时要严格控制侵蚀的时间，即酸侵蚀法应用时要考虑到所加工玻璃的种类。

一般强酸 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 对玻璃的侵蚀要比弱酸 HAC 、 H_3SO_4 严重，硝酸和玻璃反应形成的盐比盐酸、硫酸所形成的盐更易被溶解。而所有硅酸盐玻璃都能被 HF 和热的磷酸所侵蚀。综合以上多种因素考虑，在工艺加工酸腐蚀法中，主要采用 HF （具有 H^+ 、 F^- ）。 HF 酸的浓度不宜过高，如 49% 浓 HF 侵蚀表面，由于产生大量的热及不溶性的氟硅酸盐类，造成表面侵蚀速度不一致，形成粗糙的不透明的毛表面，如果将侵蚀液稀释 10 倍，侵蚀速率虽降低，但可避免不溶性盐的沉淀，只形成无光泽表面；如果再加入其他可溶解沉淀的酸类，如硫酸、磷酸和硝酸，则效果更好，表面可均匀地去除。 HF 酸侵蚀法的处理温度一般为 15~50 度，最好为 20~30 度。提高温度可以增加侵蚀速度，缩短酸洗时间；但是温度过高，酸液挥发大，表面侵蚀质量也不好。而且酸处理过程中 HF 的挥发，对环境造成污染，所以酸洗槽上装一个特殊的塑料罩，用气封法防止 HF 的挥发。

HF 侵蚀机理是去除表面残余的介观裂纹层，在原有微裂纹层深度不变的情况下，通过酸蚀，使微裂纹曲率半径增加，裂纹尖端“变钝”，减少应力集中，恢复原有强度，阻止精磨及抛光过程中微裂纹的生长趋势。

HF 中的 H^+ 和 F^- 将同时侵蚀玻璃中的氧原子，使玻璃生成无光

泽表面。 H^+ 最先与微裂纹顶端开始反应，生成硅氧保护膜，从而减缓了 HF 在宽度方向上的侵蚀速度；在深度方向上，由于 HF 向微裂纹缝隙内部的渗透，使微裂纹底端逐渐张开，微裂纹新表面逐渐暴露，反而加速了 HF 的腐蚀速度，直至微裂纹面的最底端；当微裂纹底部完全腐蚀后，整个微裂纹表面被生成的硅氧保护膜覆盖，阻碍侵蚀的继续进行。此时裂纹尖端的应力集中被破坏，影响玻璃强度的影响因素被减弱，微裂纹面被分开，裂纹通道被打开，着色剂分子已能够渗入。而且微裂纹底端已经“变钝”，不能再进一步生长。

对酸蚀后的表面，我们涂抹分子着色剂，利用玻璃本身对水溶液的亲和性和着色剂的扩散性质，使着色剂分子渗透进微裂纹通道内部直至底端；用水冲洗掉表面的浮色，此时表面裂纹形态便可掌握。其作用原理是：粗加工后，如果微裂纹层存在了亚临界裂纹或微裂纹，在酸蚀后，这些潜在的裂纹表面被张开，通道被打通，发展成微裂纹或介观裂纹，达到微观或介观尺寸，此时的着色剂分子完全可以扩散到裂纹通道内，显示裂纹形态。

而分子着色剂亦很方便，普通。例如普通的墨水、彩色水笔、画画用的颜料等都可用作分子着色剂。我们在工艺过程中已成功使用彩色水笔显示裂纹形态，主要利用彩笔中的发色剂的显色功能。

本发明的积极效果：利用 HF 腐蚀增强了玻璃表面化学及力学上的性能；部分恢复了玻璃固有的高强特性；克服了微裂纹理论检测方法的局限性，简化了工艺流程，节省了加工时间，降低了加工成本，提高了工作效率和工艺质量。

附图说明

图 1 加工流程图。

具体实施方式

1、粗加工后，清洗玻璃表面，除去表面吸附物质，放置在干燥、通风和隔振的平台上，保持环境的清洁，先放置一段时间(24~48h)，进行加工应力的部分释放。

2、应力释放完全后，进行 HF 表面侵蚀处理。其目的是对玻璃表面进行化学增强，去除表面凸凹层，进一步去除应力；在原有裂纹深度不变的情况下通过酸蚀，使微裂纹曲率半径增加，裂纹尖端变钝，减少应力集中，增加强度；张开裂纹面，打开裂纹通道，使着色剂分子能够进入。HF 酸一般用 12%~15%的浓度，也可以添加适当的 H_2SO_4 (15%~60%)，减少盐类沉淀物污浊玻璃表面。酸侵蚀表面的时间视玻璃种类和口径，酸的种类和浓度，及环境温度等因素决定，一般为 20--60min，加工大口径 (>500mm) 光学玻璃元件时，侵蚀时间一般在 2~5h 之间。侵蚀温度保持室温。HF 或 HF 混合剂装在酸槽内，酸槽用聚苯乙烯、聚氯乙烯塑料制成，有塑料加盖，防止酸挥发。

3、水清洗，除去玻璃表面的酸液。

4、散粒磨料的粗磨，使用粗砂进行顺次研磨，去除凸凹层和介观裂纹层，具体磨削量由所使用金刚石磨具的磨粒粒度决定，一般为金刚石粒度的 1~2.5 倍。由于酸腐蚀已破坏了介观裂纹层的生长趋势，裂纹不会继续向内部扩展。

5、温水清洗玻璃表面，洗去磨料。

6、使用分子着色剂涂抹腐蚀表面，放置 3~15min，如果此时存在微裂纹，在经过酸腐蚀之后，裂纹面已被分开，裂纹通道打通，属于微观量级，着色剂分子便可以通过扩散方式渗透到裂纹的最底部。整个裂纹形态便可用肉眼观察到。

7、用温水冲洗腐蚀表面，洗去表面的浮着分子着色剂。如果存在微裂纹，由于着色剂的缘故，可以清晰地显示出来其形态及深度，为微裂纹的去除提供可靠的依据。

8、继续用散粒磨料进行精磨，粒度号逐次降低，观察着色剂的变化，直至着色条纹彻底消失，记录磨削量。

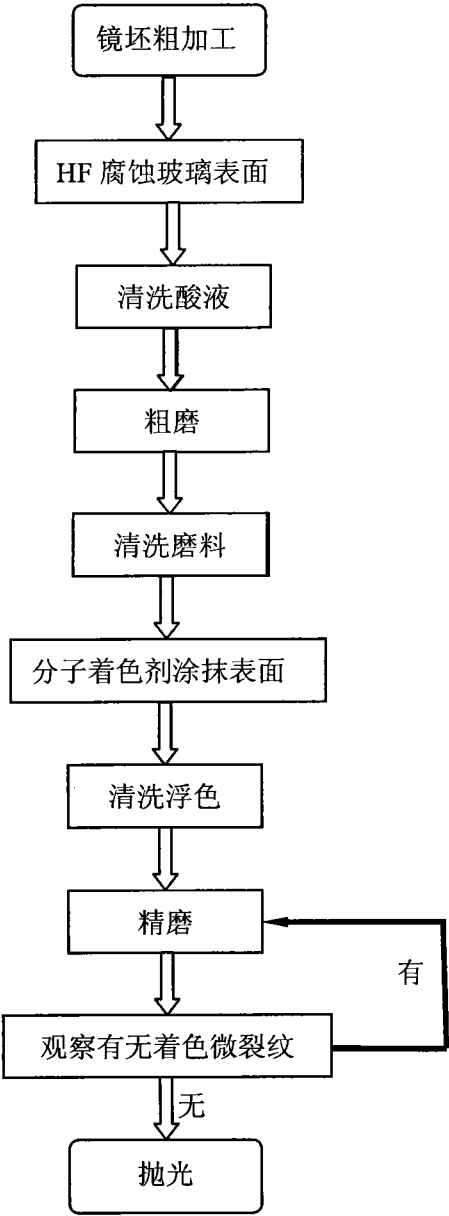


图 1