

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ

© 2008 г. **Е. М. Гаврищук***, доктор хим. наук; **Е. Ю. Вилкова***; **О. В. Тимофеев***, канд. хим. наук; **С. Р. Кушнир****, канд. хим. наук; **Б. А. Радбиль****, доктор техн. наук

* Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород

** ООО “Научно-внедренческая фирма Лесма”, Нижний Новгород

E-mail: timofeev@ihps.nnov.ru

Исследован процесс механического и химико-механического полирования селенида цинка с использованием полировальных смол на основе канифоли, имеющих различные физико-химические показатели. Изучено влияние продолжительности полирования, давления и свойств используемых полировальных смол на скорость съема и качество поверхности оптических элементов из поликристаллического селенида цинка в процессе их механического полирования. Показано, что качество поверхности существенно зависит от условий процесса полирования и характеристик используемых канифольных смол.

Коды OCIS: 220.0220, 240.5450.

Поступила в редакцию 22.04.2008.

Введение

В настоящее время одним из наиболее перспективных материалов, широко используемых в силовой и ИК оптике, благодаря своим относительно высоким оптическим и механическим свойствам является селенид цинка. Основная задача при изготовлении оптических элементов из селенида цинка – получение свободной от дефектов полированной поверхности. При изготовлении оптических изделий операция полирования является заключительным этапом механической обработки деталей, необходимой для достижения требуемой степени прозрачности и точности формы поверхности. Из всей последовательности операций механической обработки полирование является наиболее длительным и трудоемким и, вместе с тем, самым ответственным процессом. Технология полирования определяется многими взаимозависимыми факторами и очень чувствительна к их малым изменениям [1].

На качество получаемой полированной поверхности поликристаллического селенида цинка влияют продолжительность полирования, давление, полирующие абразивы, добавление в смазывающе-охлаждающую жидкость химически активных добавок. Кроме того, большую роль играет выбор материала полировальника. Основным преимуществом смоляных полировальников является способность создавать на своей поверхности микроструктуру, обеспечивающую доступ полировочной суспензии к поверхности полируемого стекла и отвод ее с поверхности [2]. При этом смоляные поли-

ровальники сочетают в себе важные для оптического полировальника, но взаимоисключающие свойства: с одной стороны, они обладают достаточной твердостью для удержания зерна полирующего материала, в то же время достаточно эластичные и мягкие для сохранения формы полируемого материала.

Свойства используемых смол зависят от их состава и в значительной степени определяют качество полирования. В связи с этим синтез смол различного состава и исследование влияния их характеристик на свойства полируемой поверхности представляется весьма важной и актуальной задачей как в научном, так и в практическом плане.

Исследованию процесса полирования селенида цинка посвящен ряд работ [3–8]. Однако результаты, полученные в этих работах, не носят систематического характера и относятся в большинстве своем к монокристаллическим образцам.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния давления, продолжительности полирования, а также материала смоляного полировальника на процесс полирования и качество получаемой поверхности оптических элементов из поликристаллического селенида цинка.

Методика эксперимента

Обработке подвергали высокочистый поликристаллический селенид цинка, полученный методом химического осаждения из газовой фазы [9]. Для полирования использовали образцы селенида цин-

ка, представляющие собой диски определенного диаметра и толщины, предварительно одинаково обработанные. Для закрепления заготовок оптических деталей при их обработке использовали наклеенную смолу “Оптика канифольная” марки НС. Материалом полировальника служили традиционные для стекол пеко-канифольные смолы, а также новые смолы “Оптика канифольная” на основе модифицированной живичной канифоли. В качестве модификаторов канифоли использовались гликоли, акриловая кислота и т. д., а в качестве добавок – разнообразные пластифицирующие вещества. В процессе синтеза смол образцы тщательно фильтровали, чтобы исключить наличие механических примесей. Полировальные смолы имели различные физико-химические показатели: температуру размягчения и число твердости. Температуру размягчения определяли по ГОСТ 23863-79 (метод А – кольца и шара), число твердости – методом пенетрации. Характеристики смол “Оптика канифольная” приведены в табл. 1. Видно, что температура размягчения используемых смол изменялась в интервале от 56 до 73,5 °С, число твердости – от 26 до 37 °С.

В процессе механического полирования в качестве смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) применяли дистиллированную воду, а в процессе химико-механического полирования (ХМП) – разбавленные растворы неорганических кислот.

Процесс полирования проводили согласно методике, описанной в работе [10]. Качество полировоч-

ных смол оценивали по результатам полирования и достигнутому классу чистоты поверхности. Для этого определяли скорость съема обрабатываемого материала в процессе полирования, геометрию и чистоту поверхности. В процессе полирования величину съема контролировали оптиметром и на основании полученных данных осуществляли расчет изменения массы образцов и скорости съема материала в процессе полирования. Погрешность определения составляла менее 0,1%. Контроль геометрии поверхности осуществляли с помощью интерферометра. В процессе полирования качество высоко полированной поверхности оценивали методами оптической и зондовой микроскопии. В частности, чистоту поверхности оптических деталей оценивали с помощью оптических микроскопов “Ахиоплан-2” и “МБС-9” по наличию и количеству дефектов (царапины, точки, выколы и заколы) на основании ГОСТ 11141-84.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния параметров процесса полирования с использованием пеко-канифольных смол на оптические свойства поверхности поликристаллического селенида цинка

Характерный вид полированных поверхностей селенида цинка приведен на рис. 1. Отчетливо видны две группы неоднородностей: царапины и микроточки. Поскольку размеры неоднородностей близки к разрешающей возможности оптического микроскопа (рис. 1а), их тонкая структура практически незаметна. Применение зондовой микроскопии (рис. 1б) позволило получить реальное представление о морфологии поверхности и возможность точно оценить размеры царапин на полированной поверхности образцов. Глубина царапин (20–30 нм) существенно меньше их ширины (0,3–0,4 мкм). Это связано с тем, что образование данных царапин происходит в процессе полирования за счет резания поверхности частицами абразива, внедренными под действием давления в материал полировальника, эффективный размер которых в данном направлении становится меньше.

На поверхности образца наблюдаются также дефекты в виде выколов и посторонних частиц, располагающихся в углублениях на поверхности, размером 1×10 мкм и глубиной 25 нм (рис. 1). Размеры частиц: высота 140 нм, ширина до 1 мкм. Исходя из их размеров можно предположить, что это зерна абразива.

Выколы видны в оптический микроскоп (рис. 1а) в виде светящихся точек и оценить их размер затруднительно. На зондовом микроскопе (рис. 1б)

Таблица 1. Характеристики полировальных смол и экспериментальные величины скорости съема селенида цинка в процессе полирования

№ образца	Физико-химические показатели			
	Температура размягчения по КиШ, °С	Число твердости, °С	Логарифм вязкости при 25 °С	Скорость съема, мкм/мин
Смолы “Оптика канифольная”				
ПС-4 “Б ₄ ”	67	31	—	$0,16 \pm 0,03$
ПС-4 “Б ₅ ”	56	24,2	—	$0,17 \pm 0,03$
ПС-4 “Б ₆ ”	59	25	—	$0,27 \pm 0,09$
ПС-4 “Б ₇ ”	70	—	—	$0,34 \pm 0,06$
ПС-4 “Б ₈ ”	73,5	—	—	$0,47 \pm 0,03$
ПС-4 “Б ₁₁ ”	64	29	—	$0,3 \pm 0,1$
Пеко-канифольные смолы				
9–26	61	26	8,4	—
10–29	65	29	8,8	$0,8 \pm 0,2$
12–31	67	31	9,05	$0,9 \pm 0,1$
12–32	68	32	9,1	$0,45 \pm 0,08$
18–37	71	37	9,87	—

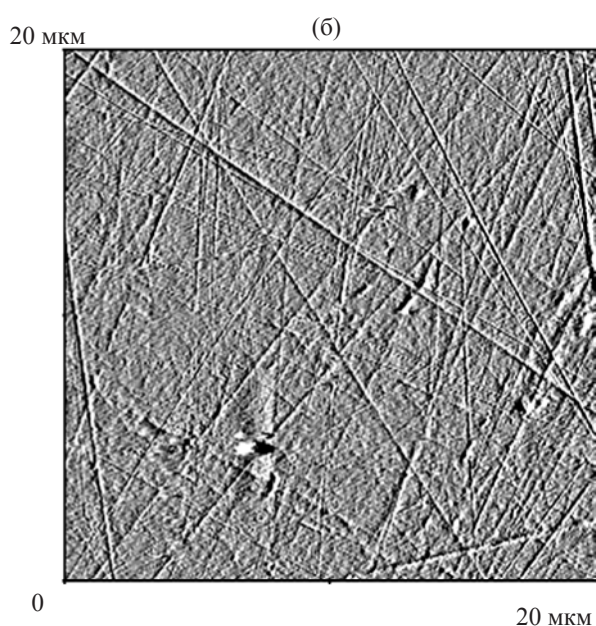
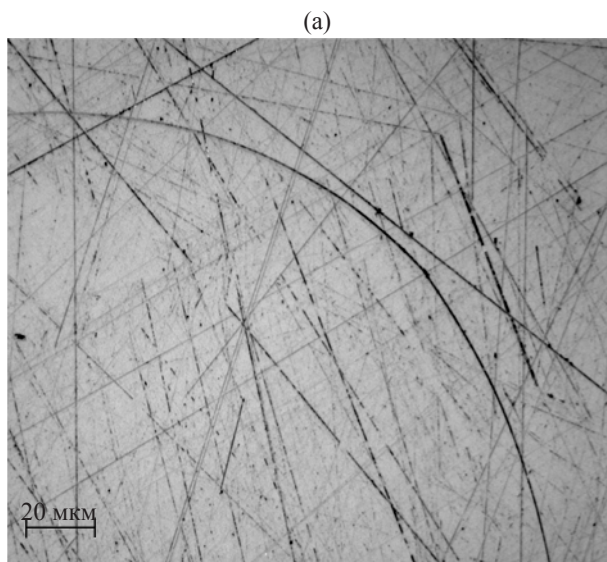


Рис. 1. Фотографии поверхности селенида цинка, обработанные пеко-канифольной смолой, сделанные с помощью: а – оптического микроскопа, б – зондового микроскопа.

измерены размеры выколов: ширина 0,4–0,9 мкм, глубина 20–60 нм. Образование выколов происходит тогда, когда есть возможность ударного воздействия зерен порошка на обрабатываемую поверхность. Количество выкрашиваемого материала из образца зависит как от условий движения обрабатываемой поверхности относительно абразива и полировальника (температура, давление, скорость полирования), так и от твердости самого материала. Использование относительно мягкого полировальника существенно снижает количество и размеры выколов на поверхности образца.

Проведены исследования влияния продолжительности полирования и давления на качество поверхности поликристаллического селенида цинка при механическом полировании с использованием мелкодисперсного абразива на полировальниках из пеко-канифольных смол.

На рис. 2 приведена зависимость поглощения излучения на длине волны 10,6 мкм поверхностью образцов селенида цинка от давления в процессе полирования в течение 4 часов при температуре 20–22 °С. Видно, что в процессе полирования с увеличением давления на образец с 2,5 до 30 кПа поглощение уменьшается с 19×10^{-3} до $2,5 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, что обусловлено увеличением скорости съема нарушенного слоя материала и как следствие получением более высококачественной поверхности. При давлениях более 30 кПа наблюдается возрастание поглощения вследствие выкрашивания материала, образования выколов и царапин на поверхности образца. Кроме того, происходит снижение эффективности полирования за счет уменьшения количества полирующего абразивного материала, поступающего к полируемой поверхности. Полученные результаты подтверждаются экспериментальными данными по оценке качества поверхности образцов, по числу относительного содержания дефектов на полированных поверхностях селенида цинка с использованием методики, описанной в ГОСТ 11141-84. Относительное содержание дефектов на полированной поверхности определяется как отношение площади дефектов к общей площади поверхности образца. Оценка качества поверхности показала, что при увеличении давления с 15 до 30 кПа относительное содержание дефектов заметно снижается и несколько возрастает при дальнейшем повышении давления.

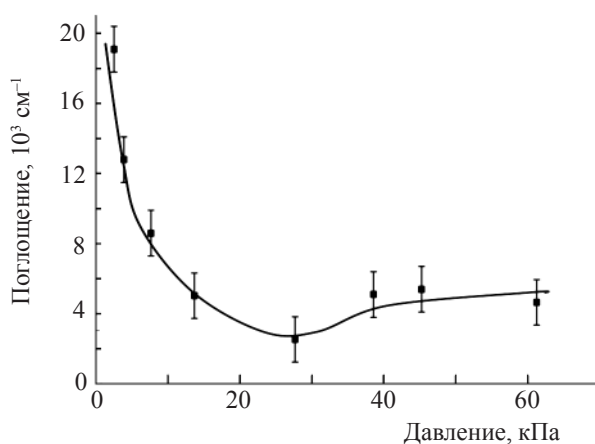


Рис. 2. Зависимость поглощения образцов от давления в процессе полирования.

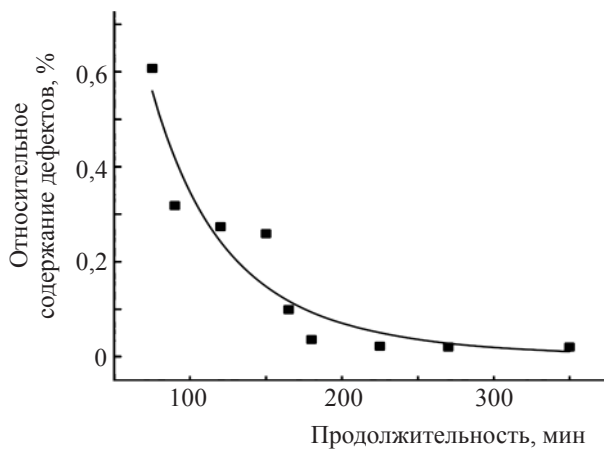


Рис. 3. Зависимость относительного содержания дефектов от продолжительности полирования на пеко-канифольной смоле.

Зависимость относительного содержания дефектов от продолжительности полирования при постоянном давлении 35 кПа приведена на рис. 3. Видно, что относительное содержание дефектов на поверхности образцов с увеличением продолжительности полирования понижается, а при времени полирования более 225 мин остается практически постоянным. Полученная поверхность отвечала 4 классу чистоты при отклонении от плоскостности менее 0,5 интерференционного кольца при диаметре образцов до 40 мм.

Таким образом, для дальнейшего улучшения качества поверхности необходимо использовать смолы, имеющие физико-химические характеристики, отличные от характеристик пеко-канифольных смол, которые широко используются для полирования изделий из минеральных стекол. Поэтому для обработки изделий из поликристаллического селенида цинка разработаны новые смолы на основе канифоли, названные нами “Оптика канифольная”.

Исследование влияния полировальных смол “Оптика канифольная” на качество поверхности поликристаллического селенида цинка

Проведены эксперименты по оценке влияния материала полировальника и физико-химических характеристик смол на процесс полирования и качество поверхности селенида цинка. Изучена зависимость изменения массы образцов селенида цинка от продолжительности механического полирования на различных смолах. С увеличением температуры размягчения и, соответственно, твердости полировальной смолы увеличивается масса материала, уда-

ляемого с поверхности обрабатываемых образцов. На основании полученных зависимостей рассчитана скорость съема в процессе механического полирования для образцов селенида цинка, результаты расчета приведены в табл. 1. Видно, что в процессе полирования скорость съема зависит от температуры размягчения полировальной смолы, и увеличение этой температуры на 10 °С приводит к увеличению скорости съема в процессе полирования более чем на 70%. Наибольший съем наблюдался на смоле, температура размягчения которой составляла 73,5 °С, и составил 1×10^{-2} г/(ч см²) или 0,5 мкм/мин. Увеличение температуры размягчения смолы позволяет сократить продолжительность полирования и улучшить геометрию поверхности. Однако в большинстве случаев повышение температуры отрицательно сказывается на чистоте поверхности. Наилучшая поверхность по совокупности трех параметров (скорость съема, чистота поверхности и геометрия поверхности) была получена на смолах, которые имели температуру размягчения 64 °С. Сравнивая полученные результаты по скорости съема с испытанными нами смолами “Оптика канифольная” и пеко-канифольными смолами (табл. 1), а также по чистоте и геометрии полученной поверхности, можно заключить, что новые смолы позволяют получить более качественную поверхность оптических элементов из селенида цинка при одинаковых условиях полирования.

В табл. 2 приведены результаты по скорости съема для смол “Оптика канифольная”, имеющих одинаковую температуру размягчения, но разный состав. Из табл. 2 видно, что скорости съема на данных смолах существенно различаются. Таким образом, не только температура размягчения и твердость, но и состав полировальных смол оказывают

Таблица 2. Экспериментальные данные по скорости съема селенида цинка в процессе полирования с использованием смол “Оптика канифольная”, имеющих одинаковую температуру размягчения, но различный состав

№ образца	Физико-химические показатели		
	Температура размягчения по КиШ, °С	Число твердости, °С	Скорость съема, мкм/мин
ПС-4 “Б ₁₁ ”	64	29,0	0,3 ± 0,1
ПС-4 “Б ₁₁ ”-ОС, п. № 1	64	27,8	0,5 ± 0,1
ПС-4 “Б ₁₁ ”-ОС, п. № 2	64	27,6	0,28 ± 0,09
ПС-С1	63	29,6	0,35 ± 0,02
ПС-С2	64,5	29,8	0,32 ± 0,07

существенное влияние на скорость съема материала образца.

Проведены исследования влияния структуры смол “Оптика канифольная” на качество поверхности и съем материала в процессе механического полирования. Для экспериментов использовали смолу, имеющую температуру размягчения 64 °С. Смола заливалась на полировальники следующим образом. Образец смолы нагревали в стеклянном реакторе, снабженном перемешивающим устройством и обратным холодильником, до температуры 160–170 °С и выдерживали в течение 1 ч. В этих условиях смола полностью переходила в жидкое состояние. Затем расплавленную смолу выливали на дюралевые планшайбы и охлаждали. Температуру охлаждения изменяли в интервале от 20 °С до –12 °С. Изготовленные таким образом полировальники использовали в процессе полирования селенида цинка. Полученные результаты приведены на рис. 4 в виде зависимости скорости съема от продолжительности полирования. Видно, что понижение температуры

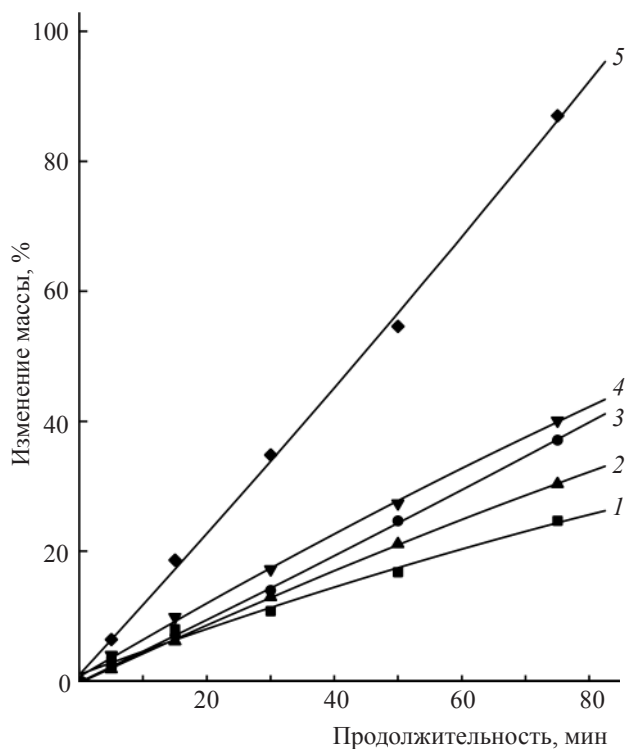


Рис. 4. Зависимости изменения массы образцов ZnSe в процессе механического полирования микропорошком АСМ 2/1 на полировальниках из смолы “Оптика канифольная” марки ПС-4 “Б₁₁”, сформированных при различных температурах охлаждения: 1 – T = 20 °С, 2 – T = 18 °С (после дополнительного нагрева), 3 – T = 18 °С, 4 – T = 5 °С, 5 – T = –10–12 °С.

охлаждения полировальника приводит к увеличению скорости съема селенида цинка при его механическом полировании. Это можно объяснить различием структуры стеклообразного состояния канифольной смолы – материала полировальника, что оказывает существенное влияние на скорость съема при полировании селенида цинка. Наилучшие результаты по совокупности трех параметров (чистота, геометрия поверхности и скорость съема) получены, когда полировальник охлаждали до температуры 5–0 °С.

В работе [11] описаны ранее проведенные исследования процесса травления селенида цинка в растворах неорганических кислот. Результаты показали, что наиболее эффективными травителями являются растворы азотной кислоты низких концентраций. Растворы серной, соляной и других кислот менее эффективно взаимодействуют с поверхностью селенида цинка, кроме того, концентрация их должна быть достаточно высокой. Применение растворов кислот с высокой концентрацией приводило к селективному растравливанию полированной поверхности образцов селенида цинка и ухудшению ее качества. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны растворы азотной кислоты низких концентраций. В ходе проведенных экспериментов было показано, что скорость съема возрастает не только с увеличением температуры размягчения смолы, но и при добавлении химических реагентов в процессе полирования (табл. 3). Нужно отметить, что в процессе химико-механического полирования при добавлении 1 М раствора азотной кислоты скорость съема увеличивается примерно на 30% по сравнению с механическим полированием. Это связано с тем, что азотная кислота вступает в реакцию с приповерхностным слоем селенида цинка, в результате чего он разрыхляется. Абразивные зерна удаляют этот слой, имеющий гораздо меньшую твердость, чем исходный материал. Кроме увеличения скорости съема улучшается и качество поверхности.

Таблица 3. Экспериментальные данные по скорости съема селенида цинка в процессе механического и химико-механического полирования

№ образца	Скорость съема, мкм/мин		
	Температура размягчения по КиШ, °С	Механическое полирование	Химико-механическое полирование
ПС-4 “Б ₅ ”	56	0,17 ± 0,03	0,21 ± 0,03
ПС-4 “Б ₆ ”	59	0,27 ± 0,09	0,31 ± 0,09
ПС-4 “Б ₇ ”	70	0,34 ± 0,06	0,41 ± 0,06
ПС-4 “Б ₈ ”	73,5	0,47 ± 0,03	0,51 ± 0,03
ПС-4 “Б ₁₁ ”	64	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1

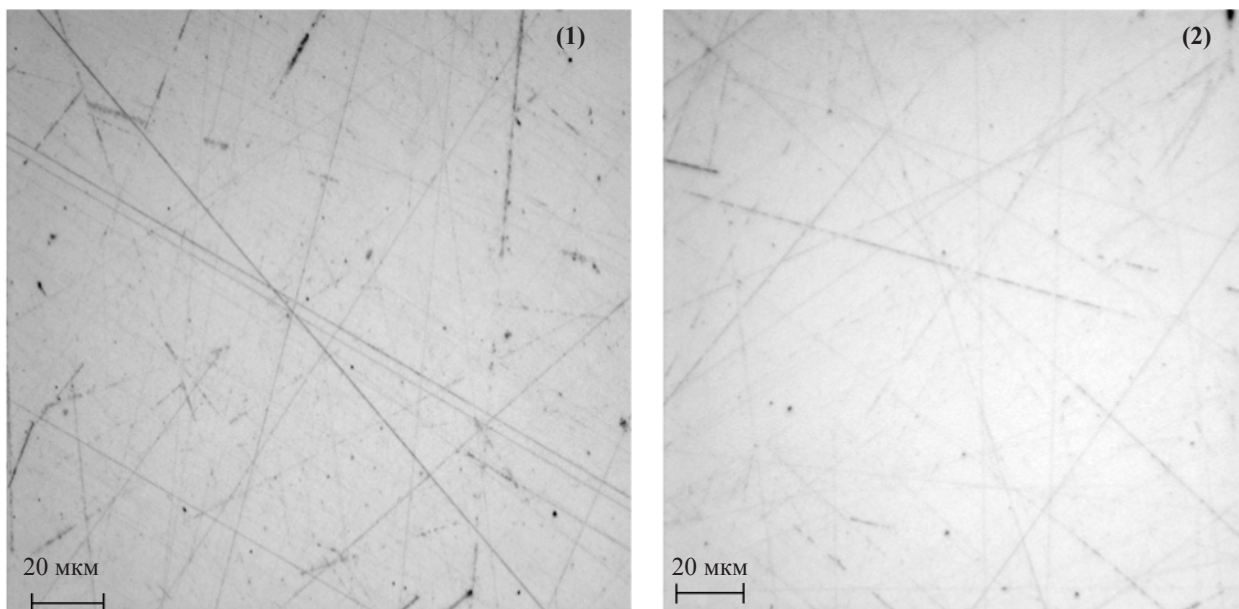


Рис. 5. Фотографии поверхности селенида цинка после полирования на смоле “Оптика канифольная” марки 4 “Б₁₁” с $T_p = 64$ °С. 1 – дистиллированная вода, 2 – 1 М HNO_3 .

Сравнение поверхностей, полученных при помощи механического и химико-механического полирования, показало, что применение ХМП при остальных одинаковых условиях позволяет снизить размер и концентрацию поверхностных дефектов и как следствие повысить качество поверхности. Использование других химически активных компонентов в процессе полирования селенида цинка не приводило к увеличению скорости съема и улучшению качества полированной поверхности.

Дальнейшее увеличение качества поверхности возможно при уменьшении величины зерна микропорошка. Были сделаны фотографии (рис. 5) поверхности селенида цинка, обработанной микропорошком АСМ 1/0 (в качестве СОЖ применяли небольшие добавки 1 М раствора азотной кислоты). На основании данных фотографий и ГОСТ можно сказать, что наиболее чистая поверхность получена на смоле “Оптика канифольная”, имеющей температуру размягчения 64 °С, путем химико-механического полирования с использованием мелкодисперсного абразива и разбавленного раствора азотной кислоты. Полученная в этих условиях поверхность стекла из селенида цинка отвечала 3 классу чистоты.

Заключение

Проведены исследования влияния параметров механического полирования на качество поверхности поликристаллического селенида цинка. Изуче-

но влияние состава и характеристик полировальных смол на основе канифоли на скорость съема и качество оптических поверхностей поликристаллического селенида цинка в процессе его механического и химико-механического полирования. Показано, что на качество процесса полирования существенное влияние оказывают не только физико-химические свойства смолы, но и ее состав, а также способ приготовления смоляных полировальных. На основании выполненных исследований разработана методика и выбраны условия для проведения процесса полирования поликристаллического селенида цинка.

Методом химико-механического полирования изготовлена опытная партия оптических элементов из селенида цинка с качеством поверхности, соответствующим 3 классу чистоты, с минимальным отклонением по геометрии поверхности, что позволило использовать данные оптические элементы в лазерных системах с плотностью мощности более 2 кВт/см².

Работа проводилась в рамках гранта “Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей” и “Фонда содействия отечественной науке”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гоев А.И., Потелов В.В., Савельев А.В., Сенник Б.Н. Формообразование оптических поверхностей // Тру-

- ды международной академии “Контенант”. М.: Изд-во “Контенант”, 2005. Т. 1. 284 с.
2. *Винокуров, В.М.* Исследование процессов полировки стекла. М.: Машиностроение, 1967. 196 с.
 3. *Девярых Г.Г., Кориунов И.А., Мурский Г.Л., Сучков А.И.* Зависимость числа и размера оптических неоднородностей на поверхности высокочистого поликристаллического селенида цинка от условий его полировки // *Высокочистые вещества*. 1994. № 4. С. 74–79.
 4. *Куклева З.А., Кожухова В.Т., Тихомиров Г.П.* Влияние обработки на качество поверхности кристаллов селенида цинка // *ОМП*. 1982. № 5. С. 35–38.
 5. *Hitoshi T., Yasuo O., Hiroyuki K.* Chemical Etching of ZnSe Crystals // *J. Electron. Mater.* 1994. V. 23. 8. P. 835–838.
 6. *Herrington G., Gregory D.A., Otto W.* Infrared Absorption in Chemical Laser Window Materials // *Appl. Opt.* 1976. V. 15. № 8. P. 1953–1959.
 7. *Fujita S., Mimoto H., Takebe H., Noguchi T.* Growth of Cubic ZnS, ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} Single Crystals by Iodine Transport // *J. Cryst. Growth*. 1979. V. 47. P. 326–334.
 8. *Ягтар Сингх Бэси.* Метод полирования селенида цинка // Патент США № 3869323. 1975.
 9. *Девярых Г.Г., Кориунов И.А., Гаврищук Е.М., Мурский Г.Л., Игнатъев С.В., Никоненко Д.В.* Исследование объемных неоднородностей в поликристаллическом селениде цинка, полученном методом химического осаждения из газовой фазы // *Высокочистые вещества*. 1993. № 3. С. 16–23.
 10. *Гаврищук Е.М., Тимофеев О.В., Погорелко А.А., Сучков И.А.* Влияние условий полирования на оптические свойства поверхности селенида цинка // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 3. С. 267–271.
 11. *Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В., Тихонова Е.Л., Боровских У.П.* Исследование процесса травления CVD – селенида цинка // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 6. С. 579–583.
-