

文章编号: 0258-7025(2010)08-2035-06

磷酸盐激光玻璃的表面酸碱处理增强

陈辉宇^{1,2} 何冬兵^{1,2} 胡丽丽¹ 李顺光¹ 程继萌¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)
² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 以提高磷酸盐激光玻璃耐热冲击性能为目的, 研究了一种用碱和酸缓冲液相结合处理磷酸盐激光玻璃表面的方法。通过对比该方法与 303 砂细磨、混合强酸处理和化学机械抛光 3 种方法处理后的表面形貌和机械性能, 发现该表面处理方法可以减少玻璃表面的显微缺陷, 从而显著提高表面显微硬度、抗折强度。实验结果表明采用该表面处理方法可提高磷酸盐激光玻璃在重复频率氙灯抽运下的热破坏阈值和激光效率。

关键词 材料; 磷酸盐激光玻璃; 表面处理方法; 表面酸碱处理; 表面缺陷

中图分类号 TN244 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103708.2035

Surface Strengthening Treatment of Phosphate Laser Glass with Base and Acid Solutions

Chen Huiyu^{1,2} He Dongbing^{1,2} Hu Lili¹ Li Shunguang¹ Cheng Jimeng¹

(¹ Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In order to improve heat shock resistance of phosphate laser glass, a surface strengthening treatment method with base and acid buffer solutions is studied. Evaluated from surface morphology and mechanical property of phosphate laser glass, it is demonstrated that this method is better than fine ground with 303 abrasive, surface treatment in strong mixed acid, and chemical-mechanical polishing. The results indicate that this method is more efficient to remove the surface drawbacks. Phosphate laser glass which is treated by this method presents higher surface micro-hardness and higher flexural strength as well. Experimental result shows that the thermal damage threshold and laser efficiency of surface strengthened phosphate laser glass is improved when it is pumped with flashlamp in repetition frequency.

Key words materials; phosphate laser glass; surface treatment method; surface treatment with base and acid buffer solution; surface drawback

1 引 言

磷酸盐玻璃由于其声子能量适中、对稀土离子溶解度高等良好性能成为应用最广的激光玻璃介质。磷酸盐激光玻璃因具备高受激发射截面、低二阶非线性折射率等优异的光学性能, 作为增益介质被广泛应用于各类高功率和大能量激光装置中。目前高重复频率、高平均功率激光器对激光玻璃在高

强度光抽运条件下的抗热冲击能力要求越来越高。玻璃是典型的脆性材料且膨胀系数大, 表面和亚表面存在加工引起的缺陷, 造成在外力、介质以及热环境作用下极易发生裂纹扩展, 所以表面缺陷尤其是微裂纹的影响使磷酸盐激光玻璃在高强度光抽运条件下的抗热冲击能力较低, 限制了磷酸盐激光玻璃在闪光灯抽运和激光二极管(LD)抽运条件下的平

收稿日期: 2009-10-13; 收到修改稿日期: 2010-01-19

基金项目: 国家 863 计划(2009AA8044021)资助课题。

作者简介: 陈辉宇(1977—), 男, 硕士研究生, 主要从事磷酸盐激光玻璃的表面性能方面的研究。

E-mail: chenhuiyu21@yahoo.com.cn

导师简介: 胡丽丽(1963—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光玻璃及新型光功能玻璃材料领域的研究。

E-mail: hulili@laserglass.com.cn

均输出功率^[1,2]。为了提高磷酸盐激光玻璃的抗热冲击能力,一般采用化学腐蚀方法和化学机械抛光的方法来减少或消除表面缺陷。磷酸盐激光钷玻璃的表面按不同表面冷处理方式其形态表现略有不同,机械加工(303 砂细磨)后其表面结构分为凹陷层和裂纹层^[3]。化学机械抛光后其表面结构分为抛光层、裂纹层和变形层^[1,2],两种表面处理方式都无法消除裂纹层。

酸处理是提高光学玻璃表面机械强度以及增强表面特性的一种有效方法^[1~4]。美国 LLNL 实验室研究人员 C. L. Batterby 等^[1]利用酸处理的方法对石英玻璃进行研究,在激光作用下,表面“灰斑”密度明显减少,激光损伤阈值提高。J. A. Ringlien 等^[4]把传统抛光后的 ED-2 硅酸盐激光玻璃进行 24 h 高温酸浴,其激光损伤阈值提高了 3 倍。酸腐蚀增强是腐蚀掉含有微裂纹和缺陷的表面层,消除造成强度降低的因素。常用的是 HF 酸或者含 HF 酸的混合强酸,但强酸对其表面的化学腐蚀作用大且腐蚀反应不均匀,会产生大的腐蚀坑和扩展裂纹,并且随着反应的进行 H^+ 和 F^- 浓度减少,腐蚀效果也下降^[5]。本文采用碱结合 HF 酸缓冲液方法,在表面处理过程中碱能有效去除表面缺陷层和裂纹层并使表面平滑,HF 酸缓冲液能保持 H^+ 和 F^- 浓度不变或者变化较小,使表面的腐蚀均匀且平稳,在消除裂纹的同时不像混合强酸那样产生大的腐蚀坑或扩展裂纹,可以改善磷酸盐激光钷玻璃的表面性质,提高磷酸盐激光钷玻璃的机械性能和高强度光抽运条件下的抗热冲击能力。本工作对揭示磷酸盐激光钷玻璃的表面形态和性能与激光性能之间的关系,以及改进其表面处理工艺具有参考意义。

2 实 验

2.1 磷酸盐激光钷玻璃样品的制备和处理

采用中国科学院上海光学精密机械研究所激光玻璃研究开发中心新研制的掺钷磷酸盐激光玻璃

表 1 NAP2 玻璃的部分性能参数

Table 1 Performance parameters of NAP2 glass

Density / (g/cm^3)	2.76
Modulus of elasticity / ($10^3 N/mm^2$)	58
Fracture toughness / ($MPa \cdot m^{1/2}$)	0.68
Knoop hardness / (N/mm^2)	3751
Thermal expansion coefficient / (10^{-7}) (20~100 °C)	82
Refractive index n_d	1.5445
Nonlinear coefficient / (10^{-13} esu)	1.22

NAP2 作为实验样品,该玻璃的部分性能参数如表 1 所示。

玻璃加工成长 20 mm,宽 15 mm,厚 5 mm 的玻璃片, $\phi 8 mm \times 40 mm$ 和 $\phi 8 mm \times 160 mm$ 玻璃棒 3 种类型,然后每种类型玻璃进行 4 种表面处理(见表 2),分别形成 1#~4# 玻璃样品。

表 2 不同表面处理方式的 NAP2 样品

Table 2 NAP2 samples with different surface treatments

1#	Fine ground with 303 abrasive
2#	Surface treatment in strong mixed acid after ^[6] fine ground with 303 abrasive
3#	Chemical-mechanical polishing after fine ground with 303 abrasive
4#	Surface treatment with base and acid buffer solution after fine ground with 303 abrasive

4# 样品处理流程为:

surface treatment in hot sodium hydroxide solution after ground with 303 abrasive



dried the sample after it was cleaned with deionized water



surface treatment in acid buffer solution



dried the sample after it was cleaned with deionized water

2.2 样品性能测试

2.2.1 表面光学测试

用光学显微镜(Nikon eclipse 80i)观察 4 种型号玻璃片样品的表面形貌,通过显微照片对比各种处理方法处理后表面裂纹和腐蚀坑的变化。

用 P-E 公司的 UV-VIS-IR 光谱仪测试 1# 和 4# 玻璃片样品的透射谱,通过透射谱可以对比两种处理方式处理后的粗糙度变化。

2.2.2 机械强度测试

用 HV-1000 型显微硬度仪测试显微硬度:选取载荷 0.490 N。选取 3# 和 4# 玻璃片样品各 3 块,用显微硬度仪测试其表面硬度。选取 1#,2#,3# 和 4# 尺寸为 $\phi 8 mm \times 40 mm$ 的玻璃棒,用 Instron-5500R 万能材料试验机测试其抗折强度。通过对比不同表面处理方法的样品表面显微硬度和抗折强度的变化,分析裂纹对表面机械强度的影响。

2.2.3 激光效率和热破坏性能测试

选取 1# 和 4# 的 $\phi 8 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 的玻璃棒进行实验,激光实验采用氙灯抽运平平腔,见图 1,输出腔片 T 为 60%,抽运脉宽为 $300 \mu\text{s}$,玻璃棒采用循环水冷却。实验时所加电压为 1000 V,电容为 $400 \mu\text{F}$ 。测量激光效率时,重复频率为 1 Hz,测量热破坏时,保持输入电压以及储能电容不变,改变抽运氙灯的重复频率测试玻璃棒的热破坏特性。

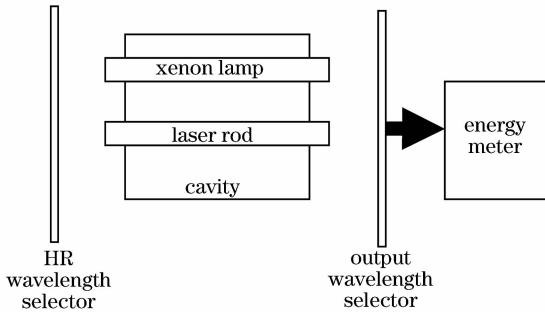


图 1 激光实验装置

Fig.1 Laser experimental device

3 结果与讨论

3.1 不同表面处理方法对表面形貌的影响

磷酸盐激光钕玻璃的表面按不同表面冷处理方式处理后其形态表现略有不同,机械加工(303 砂细磨)后其表面结构分为凹陷层和裂纹层,如图 2 所

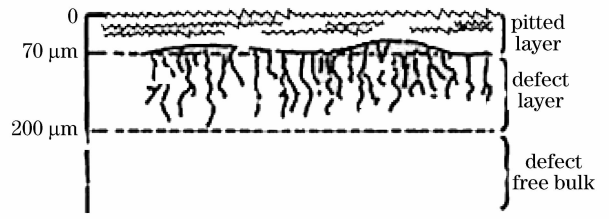


图 2 303 砂细磨玻璃断面

Fig.2 Section of fine ground glass with 303 abrasive

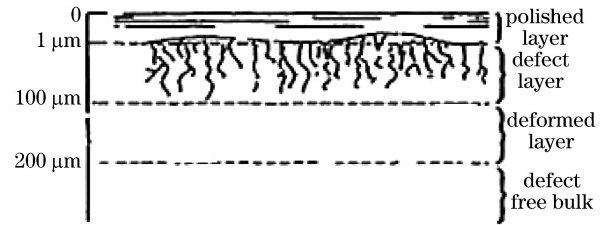


图 3 抛光玻璃断面

Fig.3 Section of polished glass

示。

化学机械抛光后其表面结构分为抛光层、裂纹层和变形层,如图 3 所示。

以上两种表面处理方式都无法消除裂纹层。

图 4 为 4 种不同表面处理后的表面显微照片,从照片可以判断出表面形貌的粗糙程度:303 砂细磨(a)和 303 砂细磨后再用强混酸处理(b)的表面粗糙度比较大^[1,6,7],303 砂细磨后用 CeO_2 抛光(c)的

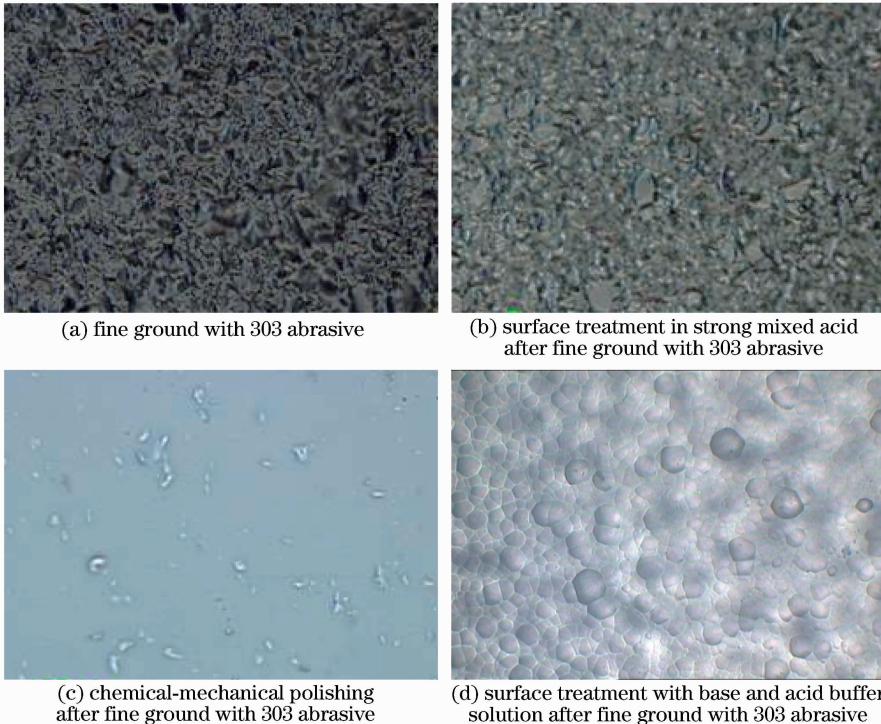


图 4 不同表面处理的磷酸盐激光玻璃表面显微结构(200×)

Fig.4 Surface micrograph of phosphate laser glass with different surface treatment methods (200×)

表面粗糙度最小,303 砂细磨后用碱结合酸缓冲液处理(d)的表面相对(a),(b)的表面粗糙度小。

图 5 表明了相对于 303 砂细磨碱结合酸缓冲液处理后表面粗糙度降低,使表面平滑且光洁,减少了表面对光的漫反射,玻璃的透射率提高了约 3 倍。

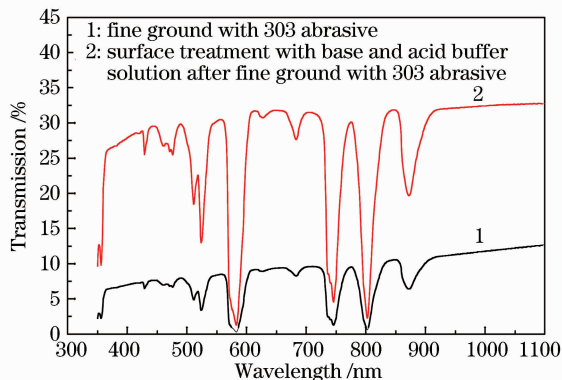


图 5 酸处理前后 NAP2 玻璃的透过光谱

Fig. 5 Transmission spectra of NAP2 glass with different surface treatments

根据前苏联学者的研究:凹陷层的平均深度 h 取决于磨料的性质和颗粒的直径,其关系为 $h = K_1 D$, 式中 K_1 为不同磨料的研磨常数,与磨料本身硬度有关,一般为常数。 D 为磨料的平均直径^[3]。所以 303 砂颗粒直径比较大造成细磨后 h 较大及表面粗糙度较高^[3],而用颗粒直径较小的 CeO_2 抛光后 h 相对较小及表面粗糙度相对较低。

强混酸的浓度大对玻璃表面的腐蚀严重且不均匀,使表面缺陷的坑变大且裂纹扩展,所以表面更加粗糙。采用碱结合 HF 酸缓冲液处理时碱可以去掉表面的凹陷层和裂纹层并使表面平滑,光洁度增加, HF 酸缓冲液可以消除裂纹同时不会产生大的腐蚀坑,因为缓冲液保持 H^+ 和 F^- 浓度不变或者变化较小,对表面的腐蚀均匀且平稳,不像混合强酸那样对玻璃表面腐蚀强,也克服了强酸处理时随着酸浓度下降腐蚀效果下降的缺点和弱酸处理缓慢且效果不佳的缺点。

3.2 不同表面处理方法对机械强度的影响

玻璃表面微裂纹是造成玻璃强度降低的主要原因,裂纹尺寸对强度的影响是其他因素综合效应的 50 倍。根据 Griffith 微裂纹论

$$\sigma = \sqrt{2E\gamma/(\pi C)}, \quad (1)$$

式中 σ 为断裂强度; E 为弹性模量; γ 为表面能; C 为裂纹长度的一半。微裂纹越长,强度就越低^[3],所以从机械强度的变化可以反映出裂纹的消除情况。

3.2.1 对显微硬度的影响

303 砂细磨和强混酸处理后的表面粗糙度较大,无法测定其显微硬度,所以比较了碱结合 HF 酸缓冲液处理的样品和 CeO_2 抛光样品的表面显微硬度,如表 3 所示。

表 3 不同表面状态的玻璃显微硬度对比

Table 3 Comparison of micro-hardness

Surface micro-hardness (HV _{0.05})				
3 [#]	408	347	408	408
4 [#]	769	774	780	769

表 3 显示碱结合酸缓冲液处理后的玻璃表面硬度显著高于抛光样品。相同测试条件下显微硬度主要与玻璃表面结构有关^[8,9]。抛光磷酸盐激光钕玻璃表面由抛光层、缺陷层和变形层构成,其中缺陷层主要以微裂纹为主。故在测试显微硬度时压痕会随裂纹扩展,测出的显微硬度就低。采用碱结合酸缓冲液进行表面处理时可以去除的表面厚度大约在 0.1~0.2 mm,能有效去除 303 砂细磨玻璃表面的缺陷层和裂纹层,同时处理过程产生的一些微小腐蚀坑能起到阻止压痕扩展的作用。

3.2.2 对抗折强度的影响

表面缺陷是影响玻璃抗折强度的重要因素,表面缺陷越少,玻璃的抗折强度就愈大^[9,10]。表 4 给出了碱结合酸缓冲液处理,303 细磨处理以及 CeO_2 抛光处理后 3 种状态下玻璃的抗折强度,碱结合酸缓冲液表面处理后的抗折强度最高,所以它对表面缺陷的去除效果最好。

表 4 抗折强度对比

Table 4 Comparison of flexural strength

Sample	Diameter/ mm	Span/ mm	Loading/ N	Displacement/ mm	Flexural strength/ MPa
1 [#] 1	5.21	40	80.30	0.0684	59.80
1 [#] 2	5.21	40	99.70	0.0783	71.80
1 [#] 3	5.22	40	104.6	0.0817	74.90
2 [#] 1	5.20	40	105.3	0.0825	76.30
2 [#] 2	5.20	40	109.7	0.0879	82.30
2 [#] 3	5.19	40	96.7	0.0763	75.60
3 [#] 1	5.20	40	119.7	0.0929	86.70
3 [#] 2	5.20	40	108.1	0.0845	78.30
4 [#] 1	5.16	40	208.7	0.1619	154.7
4 [#] 2	5.15	40	159.5	0.1276	119.0
4 [#] 3	5.16	40	173.7	0.1361	128.8

由(1)式知表面裂纹愈长,断裂应力值就愈小,即易断裂。相比于 303 砂细磨、强混酸处理和化学机械抛光这 3 种处理方式,碱结合酸缓冲液处理的

表面去除厚度为 0.1~0.2 mm,有效去除了表面的缺陷层和裂纹层,由(1)式知裂纹长度 C 很小则断裂应力值很大,故不易断裂。303 砂细磨、强混酸处理和化学机械抛光的样品无法去除裂纹层^[11],所以断裂应力值较小,测试加载压力时这二者的裂纹易随压力而扩展至断裂,故抗折强度低。

3.3 不同处理方式对激光效率及抗热破坏能力的影响

3.3.1 对抗热破坏能力的影响

通常激光实验用磷酸盐激光钕玻璃棒外表面采用 303 砂细磨。强混酸处理使表面更加粗糙、裂纹扩展,降低其抗热冲击性。抛光处理使反射增强会降低激光输出效率^[12],且抛光不能去除裂纹层。所以激光实验采用 303 砂细磨和碱结合酸缓冲液处理进行对比。

表 5 给出了相同实验条件下 2 种不同表面处理方式玻璃棒的抗热冲击能力,可以看出碱结合酸缓冲液处理后的 NAP2 玻璃重复频率略有提高,破坏时间有很大的提高。

表 5 抗热破坏实验数据

Table 5 Experimental data of resistance to heat shock

	1#	4#
Voltage /V	1000	1000
Capacity /J	400	400
Cooling water temperature /°C	27	34
Flashlamp in repetition frequency /Hz	9	10
Duration time /s	20	90

由

$$\sigma_m = \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}} \quad (2)$$

知裂纹小的表面能承受的断裂应力大,裂纹大的表面承受的断裂应力小,同时玻璃的膨胀系数大,在激光实验时温度的升高会造成裂纹扩展。式中 σ_m 为断裂尖端最大应力, K_{IC} 为临界应力强度因子,与玻璃成分及性质有关, K_{IC} 值愈大,玻璃愈不容易断裂,对于相同玻璃 K_{IC} 为一常数。 a 为裂纹长度^[3,8]。细磨后其表面存在凹陷层和裂纹层,所以其承受的断裂应力小,热破坏实验时产生的应力容易超过临界值使其破裂^[12]。用碱结合酸缓冲液处理磷酸盐钕玻璃的表面能有效去除凹陷层和裂纹层,故能承受的断裂应力值增加,抗热冲击性得到改善。

3.3.2 对激光钕玻璃棒激光效率的影响

图 6 显示 303 砂细磨和碱结合酸缓冲液两种表面处理方式对 NAP2 玻璃棒激光效率的影响,玻璃棒端面未镀增透膜。图 6 显示碱结合酸缓冲液处理

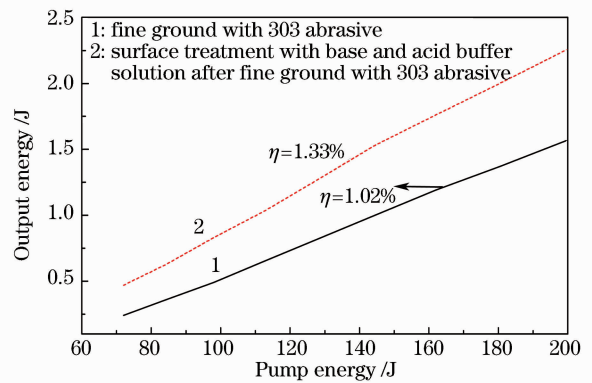


图 6 NAP2 玻璃棒的输入输出曲线

Fig. 6 Input-output energy curve of NAP2 glass 后激光效率提高约 30%。

由图 5 知采用碱结合酸缓冲液表面处理工艺提高了玻璃的透射率,故可以有效增加钕玻璃棒对抽运光的吸收,进而提高钕玻璃的激光效率。

4 结 论

采用一种新型掺钕磷酸盐激光玻璃 NAP2 为对象,研究了表面抛光,303 砂细磨,强混合酸处理和碱结合酸缓冲液表面处理方式对 NAP2 玻璃表面性质和激光性质的影响。结果表明碱结合酸缓冲液表面处理能有效去除磷酸盐激光玻璃表面的缺陷层和裂纹层且使表面平滑,从而提高了磷酸盐激光钕玻璃的表面显微硬度、抗折强度和透射率,因而使 NAP2 玻璃在重复频率氙灯抽运下的热破坏性能得到改善。碱结合酸缓冲液处理 NAP2 磷酸盐钕玻璃的平均表面显微硬度和抗折强度分别为 773 和 134.2 MPa,碱结合酸缓冲液处理后样品的透射率是 303 砂细磨的 4 倍,使磷酸盐激光钕玻璃在氙灯抽运下的激光输出效率提高了 30%。

参 考 文 献

- 1 C. L. Batterby, L. M. Sheehan, M. R. Kozlowski. Effects of wet etch processing on laser-induced damage of fused silica surfaces [C]. *SPIE*, 1999, **3578**:446~455
- 2 J. H. Campbell. Damage resistant optical glasses for high power lasers; a continuing glass science and technology challenge [R]. Lawrence Livermore National Laboratory, 2002
- 3 Wang Chengyu, Tao Ying. Glass Surface Processing Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2004. 91~92
王承遇,陶 瑛. 玻璃表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004. 91~92
- 4 J. A. Ringlien, N. L. Boling, G. Dube. An acid treatment for raising the surface damage threshold of laser glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**(10):598~600
- 5 Werner Vogel. Glass Chemistry [M]. Beijing: Light Industry Publishing Company, 1988. 177~180

- W. 福格尔. 玻璃化学[M]. 北京:轻工业出版社, 1988. 177~180
- 6 Junjiang Hu, Jingxin Yang, Wei Chen. Experimental investigation of enhancing the subsurface damage threshold of Nd-doped phosphate glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(9): 681~684
- 7 Wei Zhang, Jianqiang Zhu. Controlling subsurface damage in neodymium-doped phosphate glass [J]. *Opt. Int. J. Light Electron. Opt.*, 2009, **120**(15):752~757
- 8 F. Krupke, M. D. Shinn, J. A. Caird *et al.*. Spectroscopic, optical and thermomechanical properties of neodymium-and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(1):95~101
- 9 J. A. Randi, J. C. Lambropoulos. Surface damage in some single crystalline optical materials [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(12):2241~2249
- 10 G. A. C. M. Spierings. Review wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, **28**(23):6261~6273
- 11 Zhang Wei, Zhu Jianqiang. Effect of bound diamond abrasives fabrication technology on subsurface damage in Nd-doped phosphate glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(2):268~272
- 张伟,朱健强. 固着磨料加工工艺对磷酸盐钕玻璃亚表面缺陷的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(2):268~272
- 12 Yuan Genfu, Yao Yansheng, Chen Xuehui *et al.*. Experimental study on the quantity of material surface applied laser-chemical combined etching [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1):281~283
- 袁根福,姚燕生,陈雪辉等. 激光和化学复合刻蚀加工表面质量的实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1):281~283