

光学高速精磨高速抛光的 化 学 机 理

江苏无锡国营湖光仪器厂

1979.6.

出版说明

在举国上下同心同德实现四化的大好形势下，光学机械行业的高速精磨和高速抛光新工艺已日益受到人们的重视，这方面资料也与日俱增，但从化学角度对高速精磨和高速抛光进行研究的还颇属鲜见。兰州大学化学系苏致兴同志曾配合甘肃光学仪器厂对这一工艺进行了较长时间的探索，提出了自己的看法，并在七八年全国兵工学会光学分会上作了介绍，引起了各方面的注意。为了交流和促进我国光学事业的发展，根据有关单位的建议并征得苏致兴同志的同意，将有关这方面资料汇印成册，供光学行业的同志们参考。本书在技术上均从原作，我们仅在文字上有所增删，由于时间关系，未征求原作者意见，错误和不正确的地方，请大家指正。

湖光仪器厂《湖光技讯》编辑组

一九七九年六月

前　　言

光学高速精磨和高速抛光是近二十年发展起来的带有“革命性”的冷加工新工艺，受到国内外光学界的普遍重视和欢迎。这些新工艺在我国进行研究和逐步推广到生产中仅有几年的时间，由于我国光学界的广大工程技术人员和工人同志的共同努力已取得显著的成果。但与国外先进水平相比还有一定的差距，为了在我国实现四个现代化，我们更应再接再厉，迎头赶上。

作者近五年来结合有关光学厂的生产实际研究高速精磨冷却液的化学作用、高速抛光模层材料的合成、高速抛光中的化学作用。其目的，一方面解决生产中的实际问题（如冷却液的选择、高速抛光模层材料的合成），另一方面从化学的角度进行一些基础理论的研究，试图阐明精磨和抛光中的有关机理，为进一步提高光学生产提出理论依据。前后写过六篇文章（有的已发表），供光学界的工程技术人员和工人同志们参考。《湖光快讯》以专辑形式刊登诸文章，使得作者的一些学术观点和科研成果在光学界得到广泛交流，这里表示由衷的感谢。

作者是一个化学工作者，对光学一无所知，文章中错误之处在所难免、请批评指正。

苏致兴

一九七九年二月

目 录

- 一、高速精磨中的有关化学问题..... (1)
- 二、再谈高速精磨中的化学问题..... (22)
- 三、“三乙醇胺—水”体系的冷却液在高速精磨中的化
学作用..... (42)
- 四、高速精磨冷却液“化学自锐”产物的研究..... (55)
- 五、高速抛光中的化学作用及其对冷加工的影响..... (64)
- 六、高速抛光模具高分子材料性能初探..... (82)

高速精磨中的有关化学问题

一、前　　言

遵照毛主席的指示：“教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合”。我们坚持教育必须同生产劳动相结合的大方向，走与工农相结合的道路。近两年来，我们和甘肃光学仪器厂，共同对光学玻璃的冷加工——高速精磨和高速抛光的有关问题进行了研究。目前获得了良好的进展，工作仍在持续开展。本文试图对高速精磨中的有关化学问题给以解释，欲达到对生产的一些指导作用。为了阐明这一问题，与此有关的机械作用也予以扼要说明。

在二十世纪的六十年代出现了以金属粘接料和金刚石微粉为基础所构成的金刚石磨具的高速精磨新工艺，代替了原来的铸铁盘和“游离”磨料的研磨工艺。这在光学玻璃冷加工的历史上也算一个重要的革新。金刚石研磨技术的主要优点是：和原来“游离”磨料的精磨相比，生产率有了几十倍的提高。例如：以 k_9 玻璃为例，精磨一个面，现行工艺多片，一台要60分钟至100分钟，而高速精磨只需2～3分钟，单片只需要45秒至1分钟；且光洁度可以八级提高到十一级。高速精磨的优点不只是限于它本身，而且给抛光带来了十分有利的条件。我们知道抛光的精髓就在于精磨，当精磨后的光学玻璃面达到了较高技术要求时，就可以大大缩短抛光的时间。若采用高速抛光，则生产效率的提高更为可观。例如，原来抛光一个面，现行工艺要二小时至三小时，而采用高速抛光加工只需要15分钟至20分钟，在高速精磨质量好的条件下只需要10分钟。此外，金刚石

磨具比铸铁磨具的磨损要慢10~15倍。在很长的时间内保证了光学件的曲率稳定性。

高速精磨的问题，就如同其它新生事物一样，由于它的强大生命力，所以发展很快。正因为如此，人们对它的认识还是很不完全的，有许多现象还不能得到理论上的解释，因此，就有必要在大量实践的基础上，力求对高速精磨的机理加以探讨，这就是本文的目的。

二、高速精磨中的有关化学作用

高速精磨是由金刚石磨具、冷却液（这里重点讨论三乙醇胺水溶液）、玻璃加工件所组成的高速运动状态下的研磨体系。它是一个十分复杂的过程，影响光学玻璃冷加工的因素很多，这里仅就高速精磨体系内互相作用的三个方面来谈谈。

（一）金刚石磨具和冷却液对玻璃的作用

先看看由“游离”磨料、铸铁盘和被加工玻璃件所组成的研磨体系。有关报道指出：此研磨体系的实质是，由于磨盘表面不平以及磨盘玻璃和磨料颗粒的弹性变形，磨盘常常支持在它下面大部分颗粒上（占总数量15~20%）。支撑磨盘的这部分颗粒，将运动着的磨盘的力传给玻璃，完成研磨的有效作业。颗粒的尺寸在不同的方向来测量是不同的。因此，上述作用具有振动冲击的性质与气锤的作用相似。如图1所示。

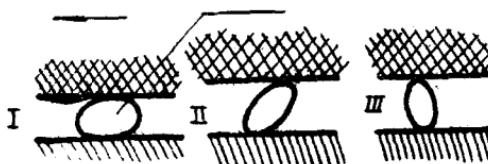


图1 研磨盘振动——冲击作用示意图

在颗粒多次作业后，玻璃的全部表面层布满了类似的裂缝，而当以后颗粒滚过此处时即将碎片从玻璃主体排出，结果形成了所谓的“坑”（“坑”的深度大约为5至30微米），这是生产过程的开始阶段。无数并列分布的“坑”所组成的体系，就形成了研磨玻璃所特有的磨砂表面。这就是说“游离”料的研磨过程有两种作用是同时存在的。其一是它破坏玻璃表面到一定深度而形成裂缝网，其二是在完成了第一种作用的基础上，从裂缝层上部水平线方向排出碎屑。在用颗粒一次比一次细的磨料研磨时，玻璃表面的结构逐渐为下一阶段——抛光过程的处理作好了准备。

现在再来看高速精磨过程中，金刚石磨具对玻璃的作用。固定在磨盘上的金刚石圆片，所含金刚石颗粒的大小一般在 $15\sim20\mu\text{m}$ ，通常集中的数目为50~100粒。金刚石露出金属粘接面约 $2\sim8\mu\text{m}$ 。这种具有“犬牙交错”的、锋利的金刚石粒子和主轴转速 $1200\sim5000$ 转/分的玻璃加工件作高速转动。在此情况下，金刚石磨具对玻璃的作用有两个过程。高速精磨前期，主要是金刚石对玻璃表面的刻划和切断，表面生成很多的裂纹和深沟（麻点），使表面粗糙度增大，紧接着就是切削过程，此时磨削量最高。高速精磨到后期，玻璃表面将产生一种塑性变形的磨削，玻璃表面的形状和尺寸趋于稳定，磨削量则较少，当压力增大时，这种作用更明显。

我们观察在60秒钟内的磨削情况，也证实了金刚石磨具对玻璃作用的两个过程。如对半径47、单块 $\phi32$ 、成盘6块、 $\phi84$ 、材料K₉的凸透镜，金刚石圆片粒度W₇，冷却液为磷酸氢二胺的水溶液，压力26公斤，机床转速1500转/分，观察15秒、30秒、45秒、60秒四种时间的磨削情况，如图2所示。

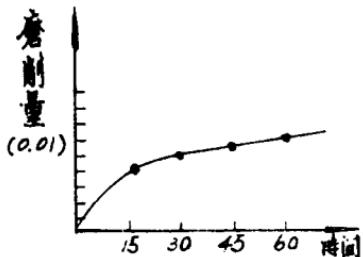


图 2 60秒钟内磨削
量的变化

从图中曲线可以看出，在1分钟之内总共磨削量为0.06mm，而在前15秒钟就磨去0.04mm，由此可见，在高速精磨中大部分余量是在15秒钟被磨去，后30秒钟基本上是微量磨削和光刀。

从实验得知，高速精磨第一阶段的玻璃切削率很高，而这种切削率主要决定于开始的表面粗糙度，此后切削率不受开始时的玻璃表面粗糙度的影响，稳定在略高于每秒0.1克／厘米²的水平上。这个实验结果和我们观察的情况是一致的。

在高速精磨中，一般情况下，金刚石微粉的粒度越大，磨削量越高，但光洁度也越差。粒度小的磨削量也小，而光洁度比较好。这和“游离”料的研磨是十分相似的。不过，金刚石微粉的粒度过大，就会妨碍粗糙玻璃表面的顶峰和金属粘接料的直接接触，如果粘接料磨去很少，磨钝了的金刚石微粒就不被抛弃，磨具就失去了工作效率。如果金刚石微粒的粒度对一种既定的表面粗糙度的玻璃来说。其粒度太小，它们就会和金属粘接料一起被磨掉，结果磨具的工作面上就不会有适当的露出的金刚石粒子，磨削率也就降低了。耐人寻味的是，有人报道金刚石露出仅2μm的6.5μm粒度的磨具比金刚石露出8μm的26μm的磨具加工较光滑玻璃的速度快。这个例子说明加工光滑玻璃件时，6.5μm粒度的磨具比26μm粒度的磨具合适。由此

可见，对不同粗糙度的玻璃加工件所用金刚石的粒度也要进行适当的选择。

冷却液对玻璃的作用：一般认为高速精磨中的冷却液有三种作用——冷却、清洗、润滑。我们认为除此之外，还有一个很重要的作用就是化学上的水解作用。冷却液在高速精磨中的各种作用可以概括为两方面。即物理和化学作用。

(1) 冷却液的物理作用。冷却、清洗、润滑都可以属于物理作用的范畴。我们曾采用过水、磷酸钠、磷酸氢二胺、磷酸氢二钾、丙三醇、三乙醇胺的水溶液及4*乳化液作为冷却液，它的效果各不相同。当主轴转速在1200~1500转/分，压力在 $0.2\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 0.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 的情况下，磨具和玻璃表面之间将会产生大量的热，瞬时间局部温度可以达到很高，结果会使磨具和玻璃严重的磨损和“烧伤”，冷却液中含有大量的水，而水的热容量比较大，是散热的有效物质。冷却液是在泵的压力下内喷冷却的，由于冷却液具有一定的压强，它可将磨削下的玻璃微粒很快地冲走，以免停留时间长，造成表面光洁度不好，甚至大量出“道子”。冷却液的润滑作用在某种意义上是减少磨具与玻璃表面的摩擦力。润滑作用差，则磨削率高，光洁度不好；润滑作用强，则磨削率低，光洁度会好，这是互相矛盾的。

我们曾对六种冷却液作过试验，其条件是：玻璃零件、半径R 47、单块Φ32、成盘6块、Φ48，材料K₉的凸透镜，压力 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ，转速1500转/分，金刚石丸片粒度W₇，其它条件不变，只改变冷却液，观察其磨削量和光洁度的关系。其结果如图3~8所示。

从这六种冷却液的曲线图可以看出，所得的磨削量并不一致，而且有的磨削量是成倍地增长，如4*乳化液和丙三醇水溶液就是如此。而光洁度同磨削量有关，一般情况是磨削量小，光洁度高。磨削量大，光洁度较差，并呈现毛面。可见在高速精磨中，所用冷却液是一个非常主要的工艺因素。

现在我们来解释在这六种冷却液中为什么水、磷酸氢二胺、磷酸氢二钾、磷酸钠的磨削量十分近似（即磨削量初期增大较快，以后随时间延长，变化甚微，如图3、4、6所示），而丙三醇和乳化液的磨削量与前四种大不相同，两种又十分近似（即磨削量随时间的变化直线上升，如图5、8所示），这个问题涉及到了冷却液的粘滞性。任何液体粘滞性所服从的规律与气体的内摩擦规律基本上是相似的，即服从如下公式：

$$F = \eta \frac{V}{X} S$$

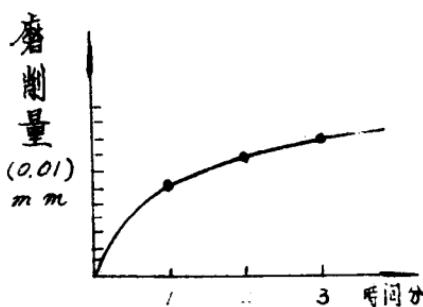


图3 水

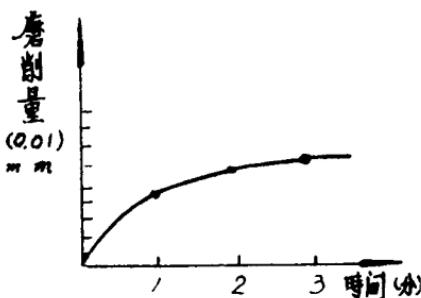


图4 磷酸氢二胺水溶液

F - 摩擦力

μ - 粘滞系数(或内摩擦系数)

$\frac{V}{X}$ - 速度梯度

S - 面积

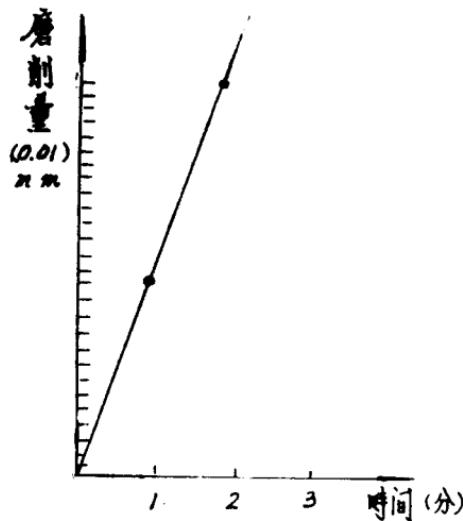


图 5 丙三醇水溶液

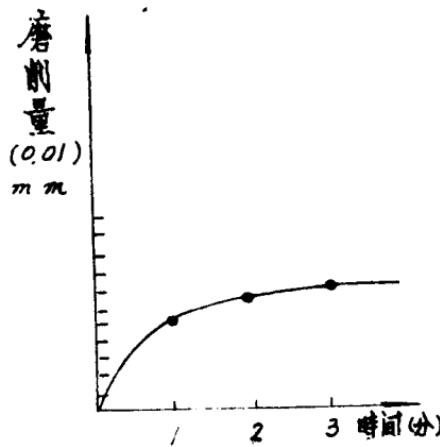


图 6 磷酸氢二钾水溶液

图 7 磷酸钠水溶液

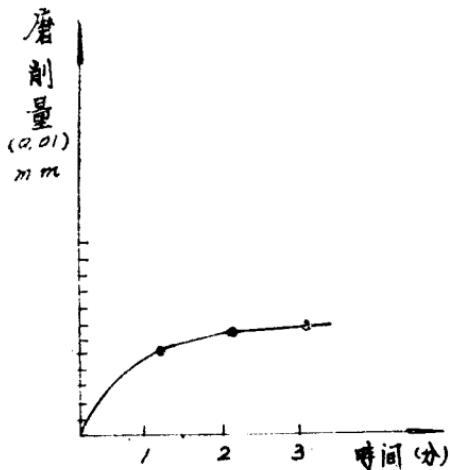
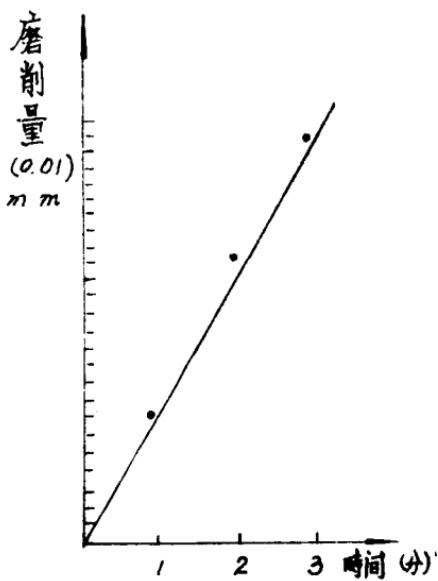
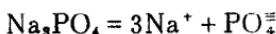
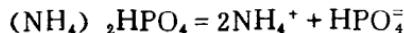


图 8 4# 乳化液



已知水在零度时的粘滞系数是 $\eta_0 = 0.0075$ （泊）。我们认为磷酸氢二胺、磷酸氢二钾、磷酸钠的水溶液（稀溶液）的粘滞系数比纯水的粘滞系数有所不同，但变化不大。这是由于这些磷酸盐在水溶液中因为溶剂化作用的结果，是以一种水合离子的形式存在，完全是一种分散很均匀的真溶液体系，即：



若用“+ -”表示水分子的极性，用“+”和“-”表示正、负离子，则上述冷却液的水合离子有如图 9 的形式：

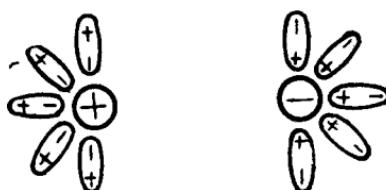
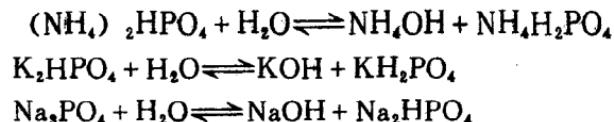


图 9

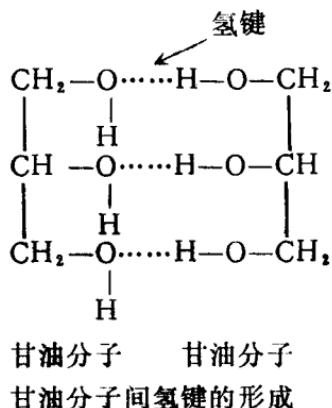
换言之，这三种磷酸盐的稀溶液和水相比，其粘滞系数的变化是不明显的。所以图 3、4、6、7 的磨削量变化是很相似的。

可是仔细观察图 3、4、6、7 就可以发现，纯水作冷却液比三种磷酸作冷却液，其磨削量曲线的变化有微小差异，图 4、6、7 的曲线变化比图 3 要平坦，即纯水作冷却液，它的磨削量相对三种磷酸盐来讲要大一些。其原因可能是磷酸盐水解后，有碱生成（ NaOH 、 KOH 、 NH_4OH ）这些碱液就增加了水溶液的润滑作用。使其磨削量的变化缓慢。其水解反应

如下：



对丙三醇(即甘油)的水溶液和4*乳化液的冷却液来讲，情况和前面四种大不相同。甘油是一种有机物，它本身带有三个羟基，所以能在水中分散的比较均匀。正因为羟基的存在，使得它们分子之间存在有氢键的作用，以致甘油的沸点很高，粘度变大。当甘油溶解于水中，它们本身的分子间的氢键作用力会有很大的减弱，然而甘油分子和水分子又会形成一种氢键，再加之甘油分子和水分子的溶剂化作用而形成水合分子，就使甘油分子和水分子缔合成一个比较大的分子。因而甘油水溶液的冷却液的粘滞系数就有显著的增大。磨削量亦有成倍的增长，氢键和水合分子的形成如下所示：



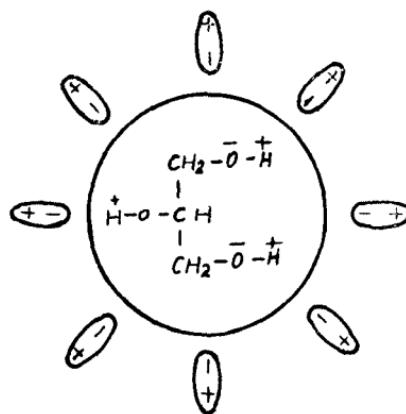
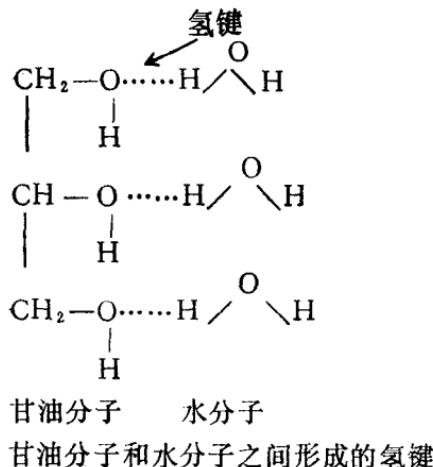


图10 甘油和水形成的水合分子

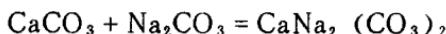
那么4^{*}乳化液，是一种液体矿物油加水和乳化剂而制成的。这种乳化液在水中的分散性是靠乳化剂(即表面活性剂)的作用来达到的，它在水中的分散性是不理想的，它并不是形成

真溶液，而是一种胶体溶液。我们知道胶体溶液和真溶液的主要区别有两点。其一，胶体溶液被分散物质的微粒直径是在 $100\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 之间。真溶液中被分散物质的微粒直径小于 $1\mu\text{m}$ 。其二，胶体溶液是分子(或离子)的聚集体，真溶液是单分子(或离子)的分散状态。由此可见，4*乳化液的冷却液是一种胶体溶液，聚集体，真溶液是单分子(或离子)的那么它的粘滞系数更大，磨削量则更高。

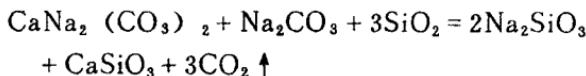
(2) 冷却液的化学作用这主要是水解作用。客观事实告诉我们，玻璃的化学稳定性常常按水解等级加以区别，共分为五级。为了讲明这个问题，首先谈一下玻璃的化学组成与结构。玻璃的熔制过程可分为五个阶段(即硅酸盐的形成、玻璃的形成、澄清、匀化、冷凝)。在第一阶段，料粉在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 变为烧结物，它是由硅酸盐和硅氧所组成。在第二阶段，温度升至 $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ ，烧结物熔化，同时硅氧与硅酸盐相互熔解。以三组分配合料的硅酸盐和玻璃的形成为例，看其化学反应过程。

例如由100份石英砂，40份碳酸钠和25份碳酸钙所组成的三组分混合物，在加热过程中发生一系列变化。

在 600°C 时碳酸钠——碳酸钙的复盐生成并与二氧化硅(SiO_2)作用：



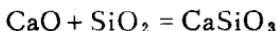
在 740°C 时生成硅酸盐和玻璃相：



在 960°C ， CaCO_3 和 $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ 发生分解反应：

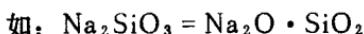


在1010℃时CaO和SiO₂反应：

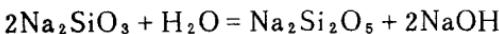


当在1200~1300℃时形成玻璃，并且进行熔体的匀化。

从而可知，在玻璃中含有大量的硅酸盐、金属氧化物和硅氧。有时为了方便把各种硅酸盐又写成硅氧和金属氧化物的复合物。



在高速精磨的过程中，冷却液喷在玻璃表面，再加上磨具与玻璃加工件的相对运动，冷却液均匀地分布着，并渗到玻璃表面的无数裂纹和“小坑”中，这样在磨削的同时，冷却液中的水对玻璃的水解作用也进行着。格列宾什科夫曾对玻璃的水解作用作过研究。他认为“由于玻璃中硅氧是主要成分，一般含量为75~80%，在玻璃中的硅氧并不是全部和所有碱性氧化物结合在一起。硅氧部分构成坚固的硅氧结构，它不与水和酸起作用，与水起作用的是硅酸盐类，并且生成硅氧凝胶而构成牢固的表面薄膜，这种薄膜具有防止再水解的作用。”但是当一层硅氧薄膜刚刚形成就被磨具所磨削去，又开始新的水解作用。这种周而复始的过程一直进行到精磨结束时为止。水解的反应过程如下：



已知， $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 逐渐失去 SiO_2 ，又变为 Na_2SiO_3 ，即



我们认为，离析出来的 SiO_2 沉积在玻璃表面就构成了前面所述的硅氧凝胶薄膜。除此之外，被冷却液从玻璃表面冲走了的 Na_2SiO_3 将在冷却液的贮槽中继续被水解，同样有 SiO_2 析出。这就是冷却液使用时间长了所能观察到的混浊物。甚至有