

KMnO₄对空间探测用SiC反射镜加工性能影响规律

单海洋¹ 陈思羽¹ 郭文¹ 沈自才² 崔云³ 王小勇¹

(1 北京空间机电研究所,北京 100094)

(2 北京卫星环境工程研究所,北京 100094)

(3 中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

文 摘 SiC陶瓷作为新一代具有优异综合性能的反射镜材料,已在空间相机反射镜中得到了广泛应用。在SiC光学加工后期,需要进行表面改性以降低表面粗糙度提升表面质量,这将直接影响SiC反射镜的加工精度和周期,因此,有必要对其优化改进加工工艺。本文引入KMnO₄添加剂,分析了参与反应的化学反应机理,强氧化性MnO₄⁻在SiC试样表面发生化学反应,降低了金刚石微粉对SiC反射镜的磨削去量,实现了降低表面粗糙度的目的。通过工艺实验得以验证,系列金刚石微粉抛光Φ200 mm口径常压烧结SiC反射镜,添加KMnO₄后表面粗糙度相应减小,W7磨料达到了单独使用W3磨料抛光表面粗糙度的效果,W0.1磨料抛光后表面粗糙度S_q达到1.628 nm(4D,10×),优于抛光表面改性SiC超光滑表面质量。KMnO₄添加剂的引入实现了SiC反射镜高效、高精度光学加工的目的。

关键词 SiC陶瓷反射镜,KMnO₄添加剂,金刚石微粉

中图分类号:TH706

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.05.018

Effect of KMnO₄ on the Processing Properties of SiC Mirror for Space Exploration

SHAN Haiyang¹ CHEN Siyu¹ GUO Wen¹ SHEN Zicai² CUI Yun³

WANG Xiaoyong¹

(1 Beijing Institute of Space Mechanics and Electricity, Beijing 100094)

(2 Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094)

(3 Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract SiC ceramics, as a new generation of mirror materials with excellent comprehensive properties, have been widely used in space camera mirrors. However, in the late stage of SiC optical processing, polishing continues after surface modification to reduce the surface roughness and improve the surface quality, will directly affect the process accuracy and cycle of SiC mirror. Therefore, it is necessary to improve and optimize its optical processing technology. In this paper, KMnO₄ additive is introduced to analyze the chemical reaction mechanism involved in the reaction. Strong oxidizing MnO₄⁻ reacts with the surface of the SiC sample, which reduces the grinding amount of diamond powder to SiC mirror and achieves the purpose of reducing the surface roughness. For the series of diamond powder polishing the 200 mm diameter atmospheric pressure sintered SiC sample, the surface roughness was correspondingly reduced with KMnO₄ additive. It was interesting that W7 abrasive with KMnO₄ additive polishing SiC surface reached the similar roughness effect of W3 abrasive. The obtained mirror roughness S_q (4D, 10 times magnification) was 1.628 nm after being polished with W0.1 diamond powder and KMnO₄ additive. The result was better than the polished super smooth surface quality of modified SiC. This realized the efficient and high-precision processing of SiC mirror with the introduction of KMnO₄ additive.

Key words SiC ceramic mirror, KMnO₄ additive, Diamond powder

0 引言

随着“嫦娥四号”实现对月球的背面探测和“天

问一号”对火星的观测,我国的深空探测进入了新的发展阶段,同时也对遥感卫星和遥感技术提出了更

收稿日期:2021-05-24

基金项目:基础加强计划重点基础研究项目(2019-JCJQ-ZD-058-00)

第一作者简介:单海洋,1984年出生,高级工程师,主要从事光学加工与检测方面的研究工作。E-mail:cgx542@126.com

高的要求,尤其是相机轻量化对相机光学反射镜材料提出了更高的性能指标。通过比较各类光学级反射镜材料的各向同性、结构稳定性、耐辐照性、比刚度和热变形系数等性能指标,SiC陶瓷成为制作空间反射镜的最佳光学材料之一,得到广泛的应用^[1-3]。

SiC光学材料以SiC为主要组分,其硬度较高,导致其加工效率较低^[4]。大多数SiC光学材料存在着多种组分,不同组分抛光过程去除效率不一致,很难达到反射镜工程应用表面要求,一般需要进行基底表面硅改性^[5-7],但这将严重影响反射镜的加工周期。因此研究对SiC材料的高效高精度加工技术尤为重要。

作为一种新颖的加工技术,化学反应辅助加工已经得到不断研究,氢氟酸、催化剂、过氧化氢等化学试剂纷纷被引入加工SiC单晶材料^[8-10],但是对于SiC陶瓷光学材料的相关研究较少。

本文通过在研磨抛光过程中添加KMnO₄添加剂,分析其反应机理,利用KMnO₄强氧化剂在金刚石微粉磨料磨削过程中发生氧化还原反应降低SiC反射镜的表面加工粗糙度,提升表面质量。通过工艺实验,验证KMnO₄的加入对SiC试样研磨和抛光过程中去除率和表面粗糙度的影响,同时对比不同抛光辅材对SiC表面质量的影响。

1 反应机理

KMnO₄作为一种强氧化剂,在金刚石微粉研磨抛光SiC陶瓷光学材料过程中存在化学反应。发生的氧化还原化学反应如式(1)^[11]所示。



KMnO₄粉末颗粒溶解在金刚石微粉去离子水混合液中,完全电离形成MnO₄⁻离子,MnO₄⁻离子与去离子水电离形成的H⁺离子反应,生成MnO₂析出物,MnO₂固体包覆在金刚石微粉上。在研磨和抛光过程中,摩擦热效应能够促进MnO₄⁻与H⁺生成MnO₂过程,KMnO₄溶液的紫红色转变为暗灰色。

KMnO₄参与反应机理示意图如图1所示。

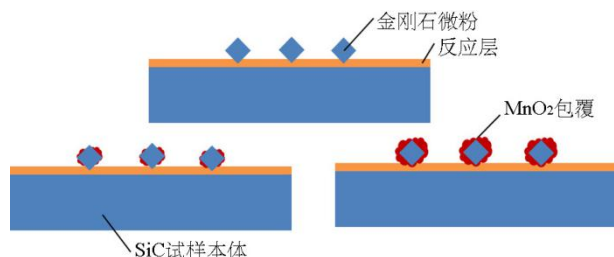


图1 反应机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction mechanism

MnO₄⁻强的氧化性会对SiC试样表面发生化学反应,形成一薄层氧化反应层^[12],降低磨具与试样之间的摩擦力,起到润滑作用^[13]。析出MnO₂以金刚石微粉作为

晶核不断附着,如图1所示,对金刚石微粉部分附着到完全附着,包覆金刚石颗粒棱角,降低了金刚石对SiC的磨削去除力,去除效率降低,同时金刚石棱角嵌入SiC试样表面的深度变小,表面粗糙度变小。

2 验证设计

采用常压烧结制备的口径200 mm的SiC(S-SiC)试样,系列金刚石微粉,氧化铈抛光液,沥青抛光胶,抛光阻尼布,硅胶液,分析纯KMnO₄试剂。

实验设备为研磨抛光装置,如图2所示。整个系统由旋转的机床主轴上安装的SiC试样、承载磨料的磨具和供给磨料三大部分组成。当磨具为铝盘时,为研磨加工;当磨具为沥青时,为抛光加工。研磨抛光时,旋转的磨具以一定压力压在旋转的试样上,微米级或纳米级金刚石微粉磨料在试样和磨具之间进行磨削。

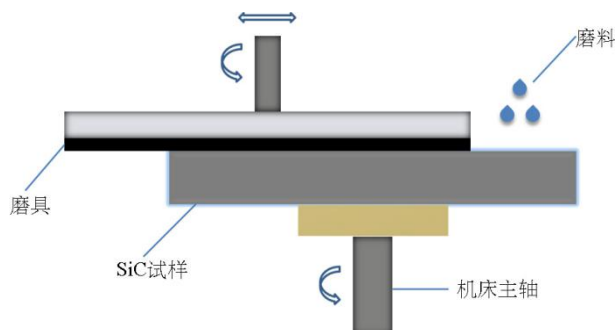


图2 SiC试样研磨抛光原理示意图

Fig. 2 Experimental grinding and polishing principle diagram

检测仪器与设备为TESA 0~30 mm数显电子外径千分尺、4D NanoCam S_q粗糙度仪(10×镜头)和DUI NMF 600S轮廓仪。采用的工艺参数如表1所示。

表1 实验工艺参数

Tab. 1 Experimental process parameters

机床主轴转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	机床摆臂摆速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	压力/ kPa	微粉浓度/ $\% (w)$	室温/ $t/^\circ\text{C}$	环境洁净度
32(研磨)	38(研磨)	1.95	33.3	19	万级
8(抛光)	60(抛光)				

3 结果与分析

3.1 磨料及添加KMnO₄对试样的去除效率影响

3.1.1 对试样研磨去除效率的影响

采用厚度去除表征去除率。不同粒径金刚石微粉研磨去除效率如表2所示。由表2可知,在相同的工艺条件下,随着金刚石微粉粒径变小,材料去除效率逐渐降低。

图3为系列金刚石微粉中W3磨料的颗粒形貌,颗粒为多角状,棱角尖锐,形状无规则,平均粒径3 μm,分布均匀。

使用的系列金刚石磨粉的主要成分为人造金刚石材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2021年 第5期

表2 不同粒径金刚石微粉研磨去除效率

Tab. 2 Grinding removal efficiency of diamond powders with different particle sizes

磨料	去除效率 / $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	磨料	去除效率 / $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
W7	6.5	W28	21
W14	12	W50	32

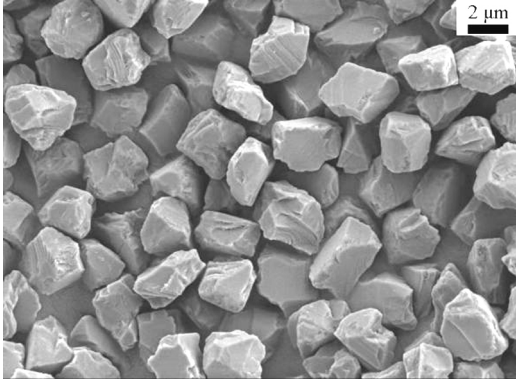


图3 系列金刚石微粉中W3磨料的颗粒形貌

Fig. 3 the particle morphology of W3 abrasive in series diamond powders

石,占比99.9%(w),其他元素(Si、Al、CA、Mg、Mn、Ti、Cr)合计占比0.1%(w),磨料为高纯度的金刚石微粉。金刚石微粉颗粒很难在抛光过程中粉碎,抛光质量随着原料使用时间增加没有明显变化。

根据光学加工中最成功的模型 Preston 假设^[14]: $\Delta Z = KP V$ (普里斯顿方程),式中 ΔZ 为磨具接触点材料去除量, P 为磨具对工件的正压力, V 为磨具与工件间的相对运动速度, K 为与加工参数相关的比例常数,包括磨料的大小、形状和硬度。实验中,机床压力、转速、摆速,以及磨料浓度相同,磨料粒径差异,对应不同的 K 值,表现出不同的 ΔZ 值, K 与磨料的大小成正比。

W7金刚石微粉磨料随 KMnO_4 含量的去除效率变化如表3所示。由表3可知,逐渐增加 KMnO_4 的含量,去除效率逐渐降低,并逐渐趋于稳定。去除率的降低符合反应机制理论分析。

表3 KMnO_4 含量对去除效率的影响

Tab. 3 Abrasive removal efficiency with different KMnO_4 contents

KMnO_4 含量/g	去除效率 / $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	KMnO_4 含量/g	去除效率 / $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
0	6.5	0.5	2.5
0.1	5.2	10	2

3.1.2 对试样抛光去除效率的影响

借鉴确定性加工^[15-16]去除函数确定实验,实验试样设计抛光成中心鼓包形状,调节工艺参数以降圈加工试样面形方式进行实验,利用样品鼓包 PV 值的变化,表征抛光去除效率。

不同金刚石微粉粒径抛光去除效率如表4所示。

由表4可知,在相同的工艺条件下,添加相同比例 KMnO_4 后,W7、W5、W3、W1.5磨料抛光去除效率都有所降低,降低量分别达到58.18%、51.66%、37.14%、72.92%。同研磨规律相似,加入 KMnO_4 ,抛光去除效率降低,符合反应机制理论分析。

表4 不同磨料粒径及添加 KMnO_4 的抛光去除效率

Tab. 4 Polishing removal efficiency of different abrasive sizes with KMnO_4

磨料	去除效率/ $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$	
	未添加	添加 KMnO_4
W7	1234	516
W5	751	363
W3	315	198
W1.5	277	75

3.2 对试样表面粗糙度的影响

不同金刚石微粉粒径抛光表面粗糙度 S_q 的影响如表5所示。由表5可知,在相同的工艺条件下,添加相同比例 KMnO_4 后,磨料W7、W5、W3、W1.5加工表面粗糙度都有所降低,相应降低比例分别为6.49%、6.44%、4.86%、22.09%,验证了理论分析结果。 KMnO_4 的添加,明显降低金刚石微粉抛光SiC试样的表面粗糙度,W1.5磨料达到最高的22.09%,W7磨料达到单独使用W3磨料加工的表面粗糙度效果。

表5 不同磨料粒径及添加 KMnO_4 的试样表面粗糙度

Tab. 5 Effects of different abrasive particle sizes and KMnO_4 additive on surface roughness of sample

磨料	表面粗糙度 S_q/nm	
	未添加	添加 KMnO_4
W7	6.861	6.416
W5	6.657	6.228
W3	6.418	6.106
W1.5	5.465	4.258

3.3 磨料及 KMnO_4 浸泡时间对试样表面粗糙度的影响

W1.5磨料及 KMnO_4 浸泡时间对抛光表面的影响对比见表6。

表6 KMnO_4 浸泡时间对试样去除率和表面粗糙度的影响

Tab. 6 Influence of abrasive W1.5 and KMnO_4 soaking time on sample surface

抛光辅材	去除效率/ $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$	表面粗糙度 S_q/nm
W1.5	277	5.465
W1.5和现配 KMnO_4 溶液	108	3.700
W1.5和浸泡20 h KMnO_4 溶液	112	3.890
W1.5和浸泡26 h KMnO_4 溶液	89	3.583

由表6可知,在相同的工艺条件下,不同 KMnO_4 浸泡时间,都引起金刚石微粉去除效率和对SiC表面粗糙度的降低,相对W1.5微粉,不同 KMnO_4 浸泡时间,去除效率和表面粗糙度数值趋于稳定。可以看出 KMnO_4 浸泡时间不同对SiC试样抛光表面影响不大。浸泡过程中W1.5金刚石微粉磨料与 KMnO_4 溶液混合静置。在浸泡不同时间实验过程中,溶液颜色没有发生变化,实验存放状态下 MnO_4^- 没有与溶液中 H^+ 反应生成 MnO_2 ,并且也没有与微粉纯度较高的金刚石微粉反应。

3.4 不同抛光辅材对试样表面粗糙度的影响

为了对比抛光效果,分别采用不同抛光辅材对SiC试样进行实验,为了提升试样表面抛光质量,实验过程中减小抛光压力、速度以及磨料浓度,探索最佳表面粗糙度 S_q (采用4D粗糙度仪10×镜头测试),实验结果如表7所示。由表7可以看出,表面粗糙度结果符合被抛光表面粗糙度随相对硬度越小而越低的规律^[5]。

S-SiC中主要为 α -SiC相,此外还包括 β -SiC相及烧结助剂形成的杂质相^[17],这些杂质相的硬度比SiC相低,在抛光过程中两种材料的去除速率不一致,形成不同相的相界差,阻碍表面粗糙度的进一步降低。

表7 不同抛光辅材对试样表面粗糙度影响

Tab. 7 Effects of different polishing materials on the surface roughness of the sample

抛光辅材	表面粗糙度 S_q/nm
阻尼布+W0.25 金刚石微粉	4.244
阻尼布+50 nm 硅胶液	4.897
55#沥青+W0.25 金刚石微粉	3.247
55#沥青+W0.1 金刚石微粉	1.911
55#沥青+W0.1 金刚石微粉+ KMnO_4	1.628

添加 KMnO_4 的W0.1磨料的抛光表面粗糙度如图4(a)所示,表面改性S-SiC的表面抛光粗糙度如图4(b)所示,表面改性S-SiC的表面形貌电镜照片如图4(c)所示。

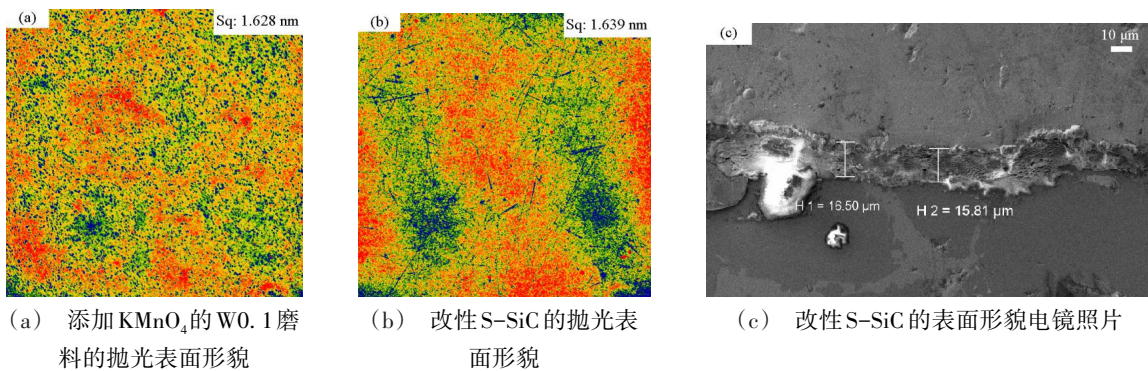


图4 添加 KMnO_4 、表面改性S-SiC抛光表面形貌和电镜照片

Fig. 4 SEM image, a surface morphology of the modified S-SiC, a polished surface morphology of W0.1 abrasive with KMnO_4

由图4可知,添加 KMnO_4 的W0.1磨料抛光SiC和表面改性SiC抛光后的表面粗糙度值 S_q 分别为1.628和1.639 nm,改性S-SiC硅膜厚度约为16 μm 。改性S-SiC硅膜通过氧化铈抛光液抛光。对比发现,SiC表面未发现划痕,甚至无加工轨迹痕迹。改性SiC表面存在些许划痕。划痕是磨料颗粒犁沟效应造成的,犁耕效应^[18]是硬材料的粗糙峰嵌入软材料后,在滑动中推挤软材料,使之塑性流动并犁出一条沟槽。实验中 KMnO_4 添加剂与SiC表面生成很薄的化学反应膜,其剪切强度低而形成易于滑动的界面,具有抗粘着能力。在抛光摩擦过程中,该反应薄膜缓慢地磨去后又生成新的薄膜,使表面逐步抛光修平,形成一种薄膜抛光,减轻了犁沟效应。薄膜抛光作用是玻璃或陶瓷超光滑表面形成的一种方法。

4 结论

(1) KMnO_4 添加剂明显降低金刚石微粉研磨或

抛光SiC的去除效率,同时显著减小SiC的抛光表面粗糙度,W7磨料达到了W3磨料抛光表面粗糙度的效果。

(2)磨削反应促进 KMnO_4 的氧化还原反应,生成 MnO_2 包覆金刚石微粉,参与磨削过程。

(3)沥青与金刚石微粉提升SiC表面质量的效果优于阻尼布与金刚石微粉或硅胶液。

(4)添加 KMnO_4 ,在55#沥青与W0.1金刚石微粉抛光过程中,将S-SiC表面粗糙度值 S_q 降到1.628 nm,没有划痕,表面质量优于表面改性S-SiC。

参考文献

[1] 杨秉新. 空间相机用碳化硅SiC反射镜的研究[J]. 航天返回与遥感, 2003, 24(1): 15-18.

YANG Bingxin. Research of SiC reflection mirror for space camera [J]. Spacecraft Recovery and Remote Sensing, 2003, 24(1): 15-18.

- [2] 张舸,赵汝成,赵文兴. 空间用反应烧结碳化硅反射镜坯体制备技术研究[J]. 空间科学学报, 2011, 31(3): 401-405.
- ZHANG Ge, ZHAO Rucheng, ZHAO Wenxing. Study on fabrication technology of reaction bonded silicon carbide mirror blank for space [J]. Chin. J. Space Sci., 2011, 31(3): 401-405.
- [3] 于建海,于秋跃,房安利,等. 大口径碳化硅反射镜高效磨削实时补偿技术[J]. 光学技术, 2020, 46(4): 502-506.
- YU Jianhai, YU Qiuyue, FANG Anli, et al. Real-time compensation of high efficiency grinding for the large aperture mirror [J]. Optical Technique, 2020, 46(4): 502-506.
- [4] 李圣怡,戴一帆,康念辉,等. 碳化硅光学反射镜超精密加工的基础理论与方法[M]. 北京:科学出版社, 2014.
- LI Shengyi, DAI Yifan, KANG Nianhui, et al. Fundamental theory and method of ultra-precision process for silicon carbide optical mirrors [M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [5] 刘秀,贺智勇,千粉玲,等. 常压烧结SiC超光滑抛光性能研究[J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(4): 55-59.
- LIU Xiu, HE Zhiyong, QIAN Fenling, et al. Study on the ultra-smooth polishing property of pressureless sintered SiC [J]. Powder metallurgy industry, 2016, 26(4): 55-59.
- [6] 高明辉,刘磊,任建. 空间相机反射镜碳化硅材料性能测试[J]. 光学精密工程, 2007, 15(8): 1170-1174.
- GAO Minghui, LIU Lei, REN Jianyue, et al. Characteristic test of SiC for space camera's mirror [J]. Optics and Precision Engineering, 2007, 15(8): 1170-1174.
- [7] 张玉娣,张长瑞,周新贵,等. SiC基反射镜制备工艺研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(1): 89-93.
- ZHANG Yudi, ZHANG Changrui, ZHOU Xingui, et al. Development of process to fabricate SiC mirror [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, 24(1): 89-93.
- [8] YOSHIE L, YASUMICHI M, YOKO N, et al. Surface treatment of silicon carbide using TiO₂ (IV) photocatalyst [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 6558-6562.
- [9] HARA H, SANO Y, MIMURA H, et al. Novel abrasive-free planarization of 4H-SiC (0001) using catalyst [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(8): L12-L14.
- [10] AKIHISA K, KEITA Y, JUNJI M, et al. A study on a surface preparation method for single-crystal SiC using an Fe catalyst [J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38(1): 159-163.
- [11] 杨宏孝,凌芝,颜秀茹,等. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2002.
- YANG Hongxiao, LING Zhi, YAN Xiuru, et al. Inorganic chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [12] 姚秀敏,王晓洁,刘学建,等. 碳化硅/碳化钨硬面密封摩擦副的摩擦磨损性能和机理研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(6): 673-678.
- YAO Xiumin, WANG Xiaojie, LIU Xuejian, et al. Friction-wear properties and mechanism of hard facing pairs of SiC and WC [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(6): 673-678.
- [13] SU J X, DU J X, MA L J, et al. Material removal rate of 6H-SiC crystal substrate CMP using an alumina (Al₂O₃) abrasive [J]. Journal of Semiconductors, 2012, 33(10): 106003-1-106003-7.
- [14] PRESTON F W. Glass technology [J]. Journal of the Society of Glass Technology, 1927(11): 277-281.
- [15] 戴一帆,尚文锦,周旭升. 计算机控制小工具抛光技术中磨盘材料对去除函数的影响[J]. 国防科技大学学报, 2006, 28(2): 97-101.
- DAI Yifan, SHANG Wenjin, ZHOU Xusheng. Effect of the material of a small tool to the removal function in computer control optical polishing [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2006, 28(2): 97-101.
- [16] 张毅,张学军,李锐钢,等. 具有公自转运动模式的高效轮式抛光工具设计[J]. 中国光学, 2016, 9(1): 155-166.
- ZHANG Yi, ZHANG Xuejun, LI Ruigang, et al. Design of an high-efficiency wheeled polishing tool combined with co-rotation and self-rotation movement [J]. Chinese Optics, 2016, 9(1): 155-166.
- [17] 张彬. 新型Si/SiC光学涂层制备研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2006.
- ZHANG Bin. Study on the preparation of a Si/SiC new optical coating [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2006.
- [18] 邱明,钱亚明. 摩擦学原理与设计[M]. 北京:国防工业出版社, 2013.
- QIU Ming, QIAN Yaming. Tribology principle and design [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013.