

光学天文望远镜微晶玻璃主副镜铝镜面清洗剂的研究*

陆翡翠 马品仲

(中国科学院天文仪器研制中心, 南京 210042)

摘要 通过对化学清洗机理分析, 经与国内外多种清洗剂分析, 比较和腐蚀试验, 运用先进测试仪器, 研制成对微晶玻璃腐蚀量极少、清洗速度快、操作方便、设备简单和对人无害的最佳的大型天文光学望远镜主、副镜国产 V02 微晶玻璃铝清洗剂。

关键词: 最佳铝清洗剂; 试验; 制造

1 引言

天文光学望远镜主、副镜多采用超低膨胀系数的微晶玻璃作反射镜面。微晶玻璃是由晶相、矿物玻璃相化学组成的。它具有许多优良性能, 如强度高、坚硬耐磨、弹性模数高、热稳定性好、化学稳定性好, 尤其是它对温度变化不敏感的零膨胀性能, 得到了天文界的青睐, 这对使用时能保持优良像质起着重要作用。

天文光学望远镜镜面反光膜层, 是由真空镀膜机在高真空下蒸镀的反射率很高的金属铝膜, 铝是二性元素, 有活泼的化学性质可与酸或碱起化学反应, 铝镜面随着天文光学望远镜观察使用中, 受周围环境中不可避免存在着的有害物质侵蚀, 如空气中水蒸汽、二氧化碳、二氧化硫、氧气、碳酸气等, 使光亮的铝镜面逐渐产生肉眼能见到的白色腐蚀斑块和针孔等现象, 致使反光镜面铝膜对光会聚能力逐渐下降, 破坏了光学镜面的光学精度、影响了望远镜的分辨能力, 了解到国内外天文光学望远镜经使用二、三年以后, 就要对受侵蚀陈铝镜面清洗, 据上海天文台报导也是如此, 常用清洗剂酸或强碱, 在清除陈铝同时都要对镜面材料微晶玻璃产生腐蚀, 轻则产生腐蚀斑, 重则破坏微晶玻璃表面玻璃相晶格结构, 每清洗一次铝膜, 微晶玻璃光学表面就多遭受一次伤害, 直至报废。据报导上海天文台徐家汇光电等高仪观察室曾在 1979 年镜面铝膜反射率为 88.5%, 到 81 年除去陈铝膜蒸镀新铝膜测得反射率为 81.2%, 反射率下降值为 7%, 又例上海天文台佘山大赤道仪观察站也曾在 1979 年测得铝镜

收稿日期: 1994 年 4 月 22 日

* 本文系天文基金资助项目

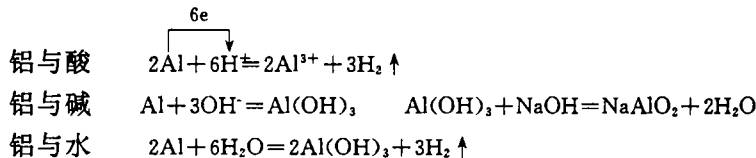
面反射率为 87%，81 年除陈铝后新镀铝膜测其反射率为 81.8%，反射率下降值为 5.2%，这些事实说明微晶玻璃表面在清洗陈铝时同时经受了清洗剂的腐蚀，新镀铝膜的反射率皆有不同下降值，它与光学望远镜按装地点的实际气候湿度、温度及受周围环境介质毒害性所决定。实际迫切需要研制出新型铝清洗剂，要求清洗速度快，清洗效果好，对人无毒害，无味，操作安全，使用方便，设备简单，原料易得，价格便宜，尤其要求清洗后对微晶玻璃表面损害极小，无疑，应用质优新型铝膜清洗剂，对延长昂贵天文光学望远镜国产 VO₂ 微晶玻璃镜面的使用寿命有着很大现实意义和经济价值，新型清洗剂打破常用酸碱氧化还原电子得失化学反应原理，采用新的络合化学反应机理。大量试验证明，新型清洗剂清洗效果好，是大型国产 VO₂ 微晶玻璃铝镜面除陈铝理想清洗剂。

2 清洗剂有关的铝化学反应

清洗剂与陈铝起化学反应要求与陈铝反应快且反应彻底，同时对主镜材料国产 VO₂ 微晶玻璃少伤害甚至不伤害。由于物质的化学性能由构成此物质的化学键性质来决定，先从化学反应机理微观角度分析各种类型化学键特点，分析比较如下：

2.1 铝与常见酸碱反应

金属铝原子与酸碱化学反应属得失电子氧化还原反应，金属铝原子的化合价为零，反应后由于外层失去三个电子变成正三价铝离子，如反应式

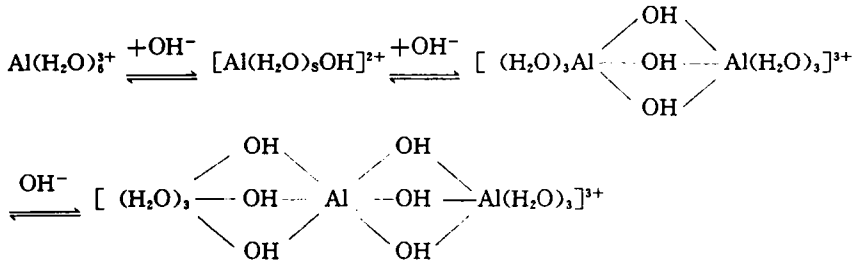


铝与水反应有氢气逸出，且有氢氧化铝沉淀，沉积在表面上阻碍了铝与水接触，所以这个反应随着反应时间增加而渐渐减弱。类似这样金属或带正电荷金属离子与带负电荷酸根离子相互得失电子，反应生成稳定电子结构即离子型化学键结构的化合物，铝与酸或碱反应即属此类反应。

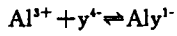
2.2 铝与络合物反应

在探索试验中，发现另一种化合物的化学键感兴趣。即原子甲可单方提供一对电子给原子乙，使形成共用电子对，这些共用电子对围绕二个原子核运动紧密结合成新的分子，它所形成的化学键叫配位键，如有一个甲离子和几个乙离子以配位键方式结合起来，它具有一定特性复杂的稳定化学质点称络合离子，由络合离子组成的化合物叫络合物，由于配位键具有一定方向性，所以络合物具有一定立体结构，它既能存在晶体中也能存在水溶液中，我们选用既能溶于水又能与铝化学反应的络合物，在大量实验中，对 10 余种复杂络离子组成的络合物进行筛选，发现有二种适合我们应用的络合物，进一步实验它的各种工艺参数和化学性能。

铝的络合反应快慢与不同类别络合物而有差别，一般与络合物浓度、反应温度、溶液 PH 值等对络合反应速度及反应能否彻底进行都有较大影响，如当溶液中 PH 值大时，三价金属铝离子会水介生成一系列多核羟基络合物：



这样的水解金属离子，在 PH 大时，愈易水介，这些离子未生成氢氧化物沉淀前，能形成上述羟基络合物，从而使游离金属离子降低，使络合物的稳定常数降低，所以配制使用时要注意溶液酸度 PH 值和络合物的稳定性，络合物在溶液中稳定性一般以不稳定常数表示，数愈大则络合物愈不稳定，反之此值愈小，则络合物愈稳定，测得：



$$K_{\text{AlY}^{1-}} = \frac{[\text{AlY}^{1-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{y}^{4-}]} = 10^{16.13}$$

例如络合剂为四元酸， $K_{\text{AlY}^{1-}}$ 为稳定常数，铝的络合反应为 1 : 1 络合物，水溶液中存在着四个可介离的 H^+ 氢离子（以下省略离子符号）

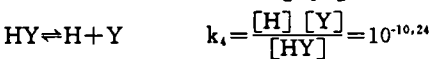
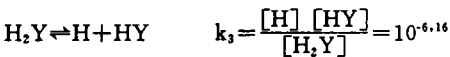
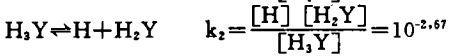
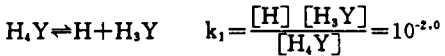


图 1 可见络合剂溶液在一定 PH 值下，是以各种形式一定百分比同时存在， H_4Y 、 H_3Y 、 H_2Y 、 HY 、 Y 五种形式共同存在，在相同 PH 值时，这五种形式就有一定分配比例，如 PH 值小时，可能形成 H_4Y 从溶液中析出，这不希望产生。因此选择适当 PH 值是决定络合剂形式、对 1 : 1 络合物进行络合，络合剂以 Y 形式和金属离子直接配位键络合，以 HY 形式在溶液中存在，则 PH 值在 6.16 至 10.26 范围内。

络合反应与络合剂浓度有关，络合液酸度对溶液中游离金属离子浓度和络合反应生成的络合物浓度的影响是不可忽视的，如采用 PH 值大，形成各种羟基络合物，使游离铝离子浓度降低而使络合物稳定常数降低，图 2 可见，当酸度 PH 值在 6-10 之间时，铝离子水介效应系数对数值几乎成直线上升，例如当 PH 值为 10 时进行络合反应，酸度状态常数 $\lg K_{\text{AlY}}^c$ 为 2.5，小于 8 此时络合反应不

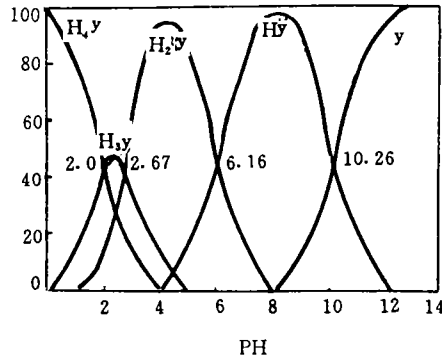


图 1 不同 PH 时各种形式四元酸络合物分数百分比

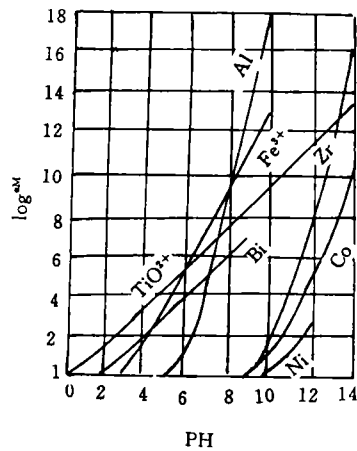


图 2 PH 值与水介效应系数对数值关系图

能完全进行,综合诸多因素的影响,优选各种最佳工艺参数,配制成新型铝清洗剂,对国产 VO₂ 微晶玻璃在清洗铝时有明显的优越性。

3 试验与结果

3.1 铝的清洗腐蚀试验

为了全面了介配制的 11 种有机物质,无机物质组成的不同种类清洗剂,在不同条件下对国产 VO₂ 微晶玻璃 2 镜面进行腐蚀试验,为了便于检测和降低成本,选用 Φ25、Φ50mm 新沪玻璃厂生产的 VO₂ 型微晶玻璃试样,作如下试验:

(1) 不同 PH 值的清洗液对镜面腐蚀的影响,指清洗液在温度,时间等一定条件下,在恒温水槽内对 PH8、PH9、PH13 条件下作腐蚀深度对比试验。

(2) 不同温度的清洗液对镜面腐蚀的影响,指清洗液在酸度、时间等一定条件下,恒温槽内温度 15℃、20℃、30℃、35℃、40℃、50℃ 条件下作腐蚀程度对比试验。

(3) 不同腐蚀时间,清洗液对镜面腐蚀的影响,指微晶玻璃样品在不同清洗液内同时作 1、2、6、12、40 周的腐蚀对比试验。

(4) 不同浓度的清洗液对样品镜面腐蚀影响。

(5) 新鲜配方与放置一周同配方清洗液对镜面腐蚀影响。

(6) 镜面上有油污,脏点,铬点等不洁物在清洗液中腐蚀情况。

为了从 11 种不同清洗剂中筛选出最佳清洗液,大量试验后优选出最小腐蚀程度的最佳清洗液作镜面定性检验用,试验应用检验仪器有光子扫描隧道显微镜,可给出纵向分辨率 1nm,横向分辨率 10 至 30nm 图像,扫描电子显微镜可给出 10nm 分辨率,10μm 至 10mm 视场图像,相衬干涉显微镜可给出 0.01-1μm 分辨率表面立体图,诺马斯干涉显微镜可给出 0.001μm 至 0.5μm 分辨率的表面立体图。定量检验用外差干涉仪可测纵向分辨率 1nm,横向分辨率 2μm 的 Ra<0.01μm 粗糙度,共模干涉法可测纵向分辨率 4nm,横向分辨率 2μm 的 Ra=4nm 至 50μm 粗糙度,激光电针粗糙度仪可测纵向分辨率 5nm,横向分辨率 2μm 的 Ra=5nm-60μm 粗糙度,20-SROP-1 型光干涉粗糙度仪可测 Ra<1μm 的粗糙度,Talysut-6 电动轮廓仪可测 Ra>0.01 至 10μm 粗糙度,扫描电子显微镜与航摄立体量测仪可估称 1μm 至 10mm 深度,干涉显微镜可测 0.05 至 8μm 深度,双管显微镜可测 0.5 至 113μm 深度,激光散斑粗糙度仪可测 Ra=0.0 至 0.2μm 粗糙度。

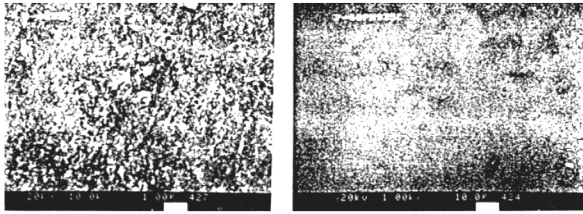


(a) 9 号清洗液腐蚀后照片 (b) 7 号清洗液 (PH9) 腐蚀后照片
图 3 用光子扫描隧道显微镜摄制的 VO₂ 玻璃腐蚀 40 周 35℃ 照片

除对表面进行腐蚀量测量外，晶粒周界的腐蚀状况可将被测件切开，对其截面用扫描电子显微镜等检验，也可用超声显微镜，微波显微镜等检验，镜面的面形测试可用刀口仪、平面干涉仪，星点法，鉴别率法测试其面形变形程度，镜面反射率测试用岛津光谱仪测量4000至7000Å波段范围内的反射率。

根据以上大量的实验与测试结果表明，如7[#]和9[#]清洗剂，对VO₂微晶玻璃试样在35℃条件下腐蚀40周用2D-SROP-1型高精度表面粗糙度光学轮廓仪测得其腐蚀深度分别为Ra=4nm和25nm，并用光子扫描隧道显微镜和扫描电子显微镜拍摄的照片中均可看出，7号清洗剂是比较理想的大型镜面铝的清洗剂。

图3可见同在腐蚀时间40周、温度35℃下浸泡、7号清洗剂腐蚀玻璃表面程度比9号清洗剂腐蚀程度轻得多。



(a) 9号清洗剂腐蚀VO₂40周35℃(1万倍)照片 (b) 7号清洗剂PH9腐蚀VO₂40周35℃(1万倍)照片

图4

图4a,b分别为清洗剂7[#]9[#]在40周35℃下对VO₂微晶玻璃进行腐蚀试验，用扫描电子显微镜一万倍下拍摄的照片，比较，可见到应用7号清洗剂清洗后的VO₂微晶玻璃表面光滑，无腐蚀斑产生。

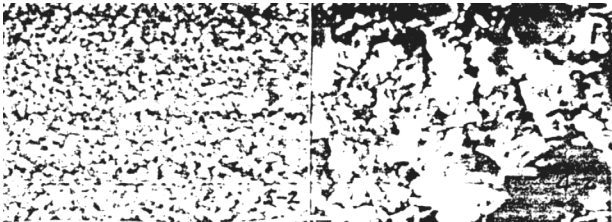


图5 5号清洗腐蚀2周电镜照片(2万倍)

图6 4号清洗腐蚀2周电镜照片(1万倍)

1[#]和4[#]清洗剂对VO₂微晶玻璃表面腐蚀量较大，如图6所示，1[#]清洗剂对VO₂微晶玻璃腐

1[#]和4[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃表面腐蚀量较大,如图6所示,1[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃腐蚀一周测得深度Ra为1510nm,4号清洗剂对V₀₂微晶玻璃腐蚀2周的深度Ra为1410nm,而2[#]、3[#]、5[#]、6[#]和8[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃腐蚀量也较大,举例如图5所示5[#]清洗剂腐蚀两周后的电镜照片,它们对V₀₂微晶玻璃腐蚀一周的深度Ra分别为6.42nm、4.76nm、7.84nm、3.69nm,均较7[#]2.15nm腐蚀量大,同时也清华中理工大学测得未腐蚀V₀₂微晶玻璃表面的Ra为2.0nm,因此7[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃深度为0.15nm,即1.5Å,则每天的腐蚀量约为0.1Å。上述除7[#]清洗剂外对操作环境污染和对操作人员健康损害较大。它们都存在着不同程度刺激性和毒性,有的还易燃甚至易爆等缺点,给操作者带来极大不便和不安全因素,还有10[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃腐蚀一周的深度Ra为4.28nm。清洗速度极慢,对大型镜面清洗应用现实性不大,11[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃腐蚀量小、清洗速度中等,但价昂货少,因而7[#]清洗剂对V₀₂微晶玻璃腐蚀量小,无毒害无污染、原料量得,确是性能优秀的新型清洗剂。

3.2 清洗速度试验

为了优选出对铝镜面清洗速度快的清洗剂,同时减少经费支出,选用镀铝小玻片和Φ25mm微晶玻璃作大量试验。如在不同PH值、不同温度,不同浓度和铝面不同污染状态下,对11种各种不同清洗剂进行清洗速度试验,如7[#]清洗剂的清洗速度曲线如图7,当清洗温度高于40℃,溶液PH值大于9时,则清洗速度明显加快,但随着溶液PH值升高,则对玻璃表面的腐蚀程度加深,因此在清洗操作中,应严格控制全过程溶液的PH值。

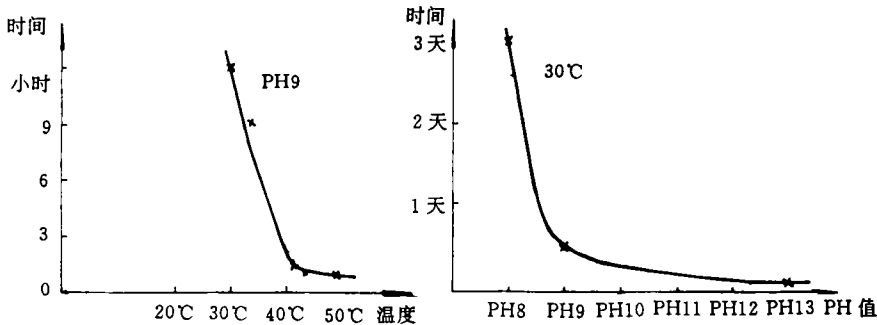


图7 7号清洗液清洗速度试验

对8[#]、10[#]清洗剂由于反应速度极慢而不能采用,1[#]清洗剂反应速度快,但腐蚀严重也不能用,对2[#]、3[#]、5[#]、6[#]和8[#]清洗剂刺激性毒性大,对人体健康有损且易燃,对环境卫生不利,对4[#]、9[#]和11[#]清洗剂则对微晶玻璃表面腐蚀较深,而11[#]清洗剂价格昂贵也不宜用,因此7[#]清洗剂是较佳的选择。

3.3 对人体最少危害性试验

为了保证操作人员的安全,要求清洗剂对人无毒、无味、无腐蚀、不易燃,不污染环境且价廉易购,1[#]、2[#]、3[#]清洗剂对人有腐蚀,5[#]清洗剂对人体有强腐蚀性且有易爆的危险性,8[#]清洗剂对人有强腐蚀性,接触皮肤有刺激痛和起水泡,蒸汽有毒害易燃甚至有爆的可能,11[#]清洗剂价格贵,不易购买,以上几种不属于理想清洗剂。

3.4 清洗方法与设备、扩大试验

为了保证被清洗主镜的安全,操作人员便于清洗,要求用简单的清洗工艺程序和设备,清洗剂容易配制,现场无挥发性物质,可应用一般化学试验室常用的玻璃器皿或塑料制品作清

洗工具。我们曾应用 7# 清洗剂对 10 年左右陈铝 $\Phi 150$, $\Phi 200$ 及 400nm 镜面进行扩大清洗试验, 用半天时间已见到镜面上绝大部份附铝已被清洗干净, 直到最后全部被清洗干净, 7# 9# 清洗剂清洗效果比较理想, 对 4 米以上主镜清洗铝镜, 在, 高效昂清洗是极重要的, 7# 清洗剂更理想, 否则会极大地提高清洗成本, 将威胁主镜安全和镜面清洗质量, 直接影响到主镜面形和镜面反射率, 从而影响到望远镜的集光能力和分辨率, 因此选择应用新型清洗剂是关系延长主镜面的应用寿命, 具有大的经济价值。

感谢胡宁生教授、李德培教授对本工作支持。

参 考 文 献

- [1] 薛增泉等编著, 薄膜物理. 电子工业出版社, 1991
- [2] 薄膜工艺编译组, 薄膜工艺. 科学出版社, 1972
- [3] 相国光主编, 近代光学测试技术. 机械工业出版社, 1986

Research of Clean jelly for primary mirror of large telescope

Lu Feicui Ma Pinzhong

(*Nanjing Astronomical Instrument Research center,*
chinese Academy of Sciences , Nanjing 210042)

Abstract

A new type clean jelly for primary mirror of lerge Astronomical telescope is manufactured through analysing chemism reaction and ingredient , this is a very good clean jelly through optimizing eleven various cleam jelly from different clean method, velocity and corode test with differant PH value, temperature and time etc. We use many recentest interferometer, Scanning electron microscope and modern optical method of analysis for mirror surface character and synthetic character test. This optimal clean jelly have quick clean velocity , little corode, convenient operation , simple installation and no harm with man.

Key words: Optimal clean jelly , Test, Manufacture