Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова
т. LX, вып. 2, 1971 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ КРИСТАЛЛОВ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА

А. Л. Кукуй, А. В. Скропышев

Исландский шпат является основным материалом различного рода оптических деталей, которые вырезают из бездефектных частей природных кристаллов. Качество кристаллов определяют после их распиливания на пластины, применяя механическое шлифование и полирование плоскостей распила. Так как большая часть кристаллов содержит те или иные дефекты, то основная часть работы по механической обработке пластин тратится впустую. Кроме того, распиловка кристаллов и их частей вслепую (в большинстве случаев качество поверхности кристаллов не позволяет даже ориентировочно выявлять бездефектные области) приводит к потере ценного материала.

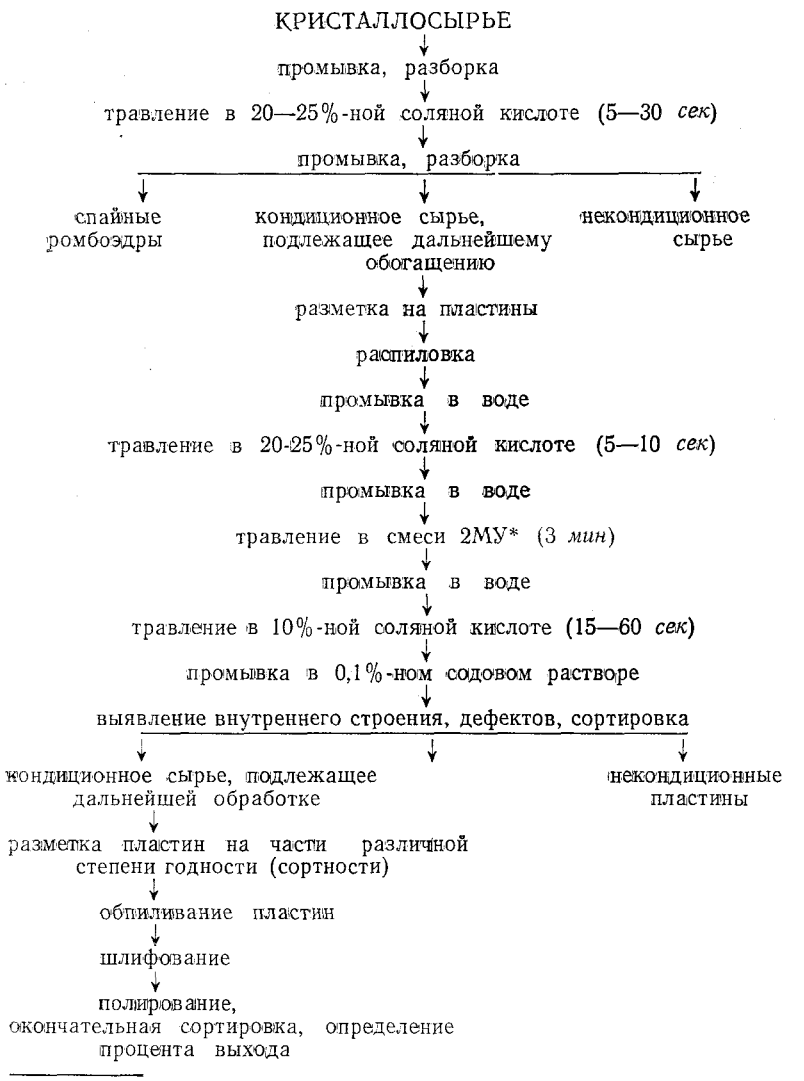
Нами совместно с сотрудниками экспедиции № 20 в 1968 г. разработан и внедряется в производство химический способ просветления поверхностей кристаллов, их обломков и плоскостей распила, ранее не применявшийся для обработки кристаллов исландского шпата и изделий из них.

Химический способ полирования (просветления) кристаллов основан на том, что травители, в зависимости от состава и концентрации, могут работать в двух режимах — селективном и полирующем. Селективное травление характеризуется тем, что в связи с анизотропными свойствами кристаллов скорости травления по различным направлениям резко отличны друг от друга. Поэтому на поверхности кристаллов, на плоскостях распила в этом случае появляются глубокие ямки травления, стенки которых представляют собой плоскости с минимальными скоростями растворения. При работе травителя в полирующем режиме скорости травления по всем направлениям в кристалле одинаковы и меняются только с изменением химического состава кристалла, т. е. только при наличии определенного количества примесей в тех или иных частях кристалла. Работа в различном режиме определяется не только химическим составом травителя, но и его концентрацией. С позиций термодинамики различие этих процессов заключается в следующем: если при селективном травлении главную роль играет энергия активации растворения, то работа в полирующем режиме определяется диффузией частиц в растворе от поверхности кристалла. Качество травления зависит, кроме всего, от начального рельефа поверхности протравливаемого материала.

После опробирования ряда химических соединений в качестве полирующих травителей наиболее подходящими для исландского шпата

были выбраны соляная кислота и смесь муравьиной и уксусной кислот. Оба компонента применяются последовательно с промежуточным промыванием в дистиллированной воде, а весь процесс осуществляется при непрерывном перемешивании травителя для срывания с поверхности образующихся в результате реакции пузырьков углекислого газа.

Полная технологическая схема обогащения кристаллов исландского шпата с применением травления выглядит следующим образом:



* 2МУ — одна составная часть ледяной уксусной кислоты и одна составная часть 85%-ной муравьиной кислоты на четыре части воды.

Особенностью всего процесса является трудность удаления с поверхности кристаллов (пластин) остатков соляной кислоты, которая при больших разбавлениях (менее 0,1%) работает как селективный растворитель, что приводит к помутнению поверхности травления. Поэтому необходимо обращать особое внимание на тщательность промывки на последнем этапе. Кроме того, в течение всего процесса нельзя протирать протравливаемую поверхность, так как почти любое прикосновение

к ней вызывает появление дефектов, которые становятся центрами активного травления.

В ряде случаев, в частности при протравливании кристаллов и их обломков с очень неровной поверхностью, предварительное, ускоренное травление может быть осуществлено в динамическом режиме только в соляной кислоте (5—10%-ной концентрации) в течение 1—2 *мин* (с предшествующим и последующим промыванием в воде).

Время протравливания кристаллов и их обломков в соляной кислоте определяется качеством поверхности, которая, как показали предварительные исследования, у шлифованных пластин по сравнению с нешлифованными улучшается незначительно, при этом после травления пластины полируются значительно труднее и время механического полирования увеличивается в 1,5—2 раза. Это объясняется тем, что после травления приходится полировать механически ненарушенную поверхность, так как сущность этого процесса и заключается в удалении нарушенного слоя, появившегося в процессе распиловки.

Время химического полирования, включая промывку, составляет 10—11 *мин*, а количество пластин, их площадь зависят от емкости сосудов для травления. Применение рекомендуемого нами оборудования позволит одновременно протравливать пластины с общей площадью 9—10 тыс. $см^2$, а за 1,5 *ч* 55—60 тыс. $см^2$.* Большинство внутренних дефектов (трещины; одиночные твердые включения; зоны роста, выраженные окраской, газово-жидкими и твердыми включениями; незакономерно расположенные газово-жидкие включения; свили), которых не видно в пластинах после распиловки, регистрируется после травления. В результате травления можно четко отделить не только окрашенную область от неокрашенной, но и выделить участки с различной интенсивностью окраски, уточнить их границы и выяснить особенности распределения окраски. Те же дефекты «проявляются» и при травлении спайных ромбоэдров. В протравленных целых кристаллах эти дефекты выявляются в меньшей степени и зависят от размеров и искривления поверхности.

Для выявления эффективности травления по сравнению с ранее применявшимся просмотром было проведено несколько серий контрольных травлений. В выбранных 30 пластинах хорошего качества, в которых по данным просмотра были обнаружены кондиционные области, выход этих участков от общей площади пластин составил около 30%.** После травления и вторичного просмотра было отбраковано еще около 60% оставшейся площади, т. е. выход из этих пластин составил всего 9%. При этом в трех случаях после травления были обнаружены бездефектные области в участках, которые вначале были забракованы.

Экономия рабочего времени при внедрении нового способа составляет 50—60%. Так как нами были выбраны минимальные сроки полирования механическим способом, взяты кристаллы, качество которых заведомо лучше, чем кристаллов с других месторождений, и не учтен целый ряд вспомогательных операций при механической обработке, то реальная экономия времени и средств должна быть еще больше.

Основным недостатком химического способа является менее ровная поверхность по сравнению с кристаллами, обработанными механически, что создает некоторую трудность при просмотре пластин. Однако при известном навыке дефекты в протравленных пластинах устанавливаются почти в том же объеме и с теми же затратами времени, что и в полированных пластинах. Для выяснения достоверности определения дефектов в травленых пластинах была проведена серия контрольных про-

---

* За это же время прошлифовать и отполировать механически можно лишь около 1000 $см^2$ поверхности пластин.

** Качество протравленных пластин определяла Н. Н. Скрипышева.

смотров. Было изучено 15 пластин. Все отмеченные дефекты были перенесены на бумагу. После этого пластины шлифовались и вновь протравливались. Выяснилось, что травление после шлифования ничего нового не дает. Проверка после механического полирования показала, что в трех пластинах после травления были пропущены очень мелкие газово-жидкие включения, соизмеримые по величине с оставшимися после травления неровностями на поверхности кристалла. В остальных случаях отмеченные после первого просмотра бездефектные области сохранились.

По техническим условиям потребители принимают кристаллосырье только в виде механически отполированных пластин или спайных ромбоэдров с чистыми поверхностями. Однако в дальнейшем, после внедрения новой технологической схемы и приобретения опыта, качество оптического материала будет определяться без механического полирования. После химической обработки мы можем с большей уверенностью размечать пластины и выделять максимально крупные бездефектные участки на кристаллах.

Травление обломков — спайных ромбоэдров, поверхность которых непригодна для просмотра, позволяет значительно сэкономить сырье, так как отпадает необходимость их обкалывания. При травлении снимается лишь верхний дефектный слой с примесями, примазками и поэтому не происходит такой потери материала.

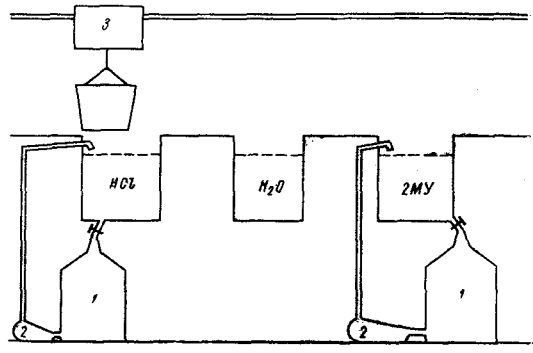


Схема установки для травления:
1 — сосуды для хранения кислот; *2* — насосы; *3*—тельфер

Травление возможно использовать и при выявлении внутреннего строения, внутренней морфологии кристаллов. Как известно, различные пирамиды роста по-разному поглощают примеси, а от содержания примесей зависит скорость растворения и в ряде случаев даже режим травления — селективный или полирующий. Поэтому при наличии примесей и дефектов, вызываемых ими, происходит разграничение пирамид роста различных простых форм в процессе травления. Также четко выделяются и зоны роста кристалла, если в процессе роста количество примесей (включений) менялось. Это структурное травление возможно уже и при выбранных нами травителях, однако для этих целей необходимо провести дополнительные исследования, подобрать новые режимы или, возможно, даже новые травители. Известно, что после травления могут меняться физические свойства поверхности монокристаллов. Изучение этого вопроса в применении к исландскому шпату также может дать положительные результаты. До сих пор окончательная обработка призм из исландского шпата производится механическим шлифованием и полированием. При этом всегда остается нарушенный слой толщиной 4—8 *мк*, который ухудшает качество изделий. Одним из дальнейших направлений применения метода может быть подбор травителей, которые улучшают светопропускание в оптических деталях из исландского шпата.

Стандартного оборудования для травления не существует. Совместно с сотрудниками 20-й экспедиции ВШПО была разработана установка (см. рисунок). При проектировании основное внимание

обращалось на обработку максимально возможного количества сырья (при ограниченной площади выполнения работ). Кроме того, для уменьшения вредного влияния кислот на рабочих предусматривается выполнение всех операций в вытяжном шкафу с помощью тельфера, управление которым производится на дистанционном пульте вне шкафа. Все оборудование — сосуды для кислот, воды и кристаллов, облицовка шкафа — должно быть изготовлено из кислотоупорного полиэтилена. В нерабочее время предусмотрен слив кислот в закрытые емкости, откуда они будут нагнетаться обратно моторами, способными работать в агрессивных средах. В процессе травления эти моторы обеспечат циркуляцию кислот. Объемы сосудов с кислотами предусматриваются в пределах $(40 \div 50)^3$ *см*^{3}, а емкости для кристаллов соответственно $(35 \div 45)^3$ *см*^{3}, что позволит одновременно загружать пластины с общей площадью около 10 тыс. *см*^{2}.

Методика обработки исландского шпата может быть использована и в других областях.